(*Ciencia, Méx.*) Fecha de publicación: 15 de mayo de 1972

CIENCIA

Revista hispano-americana de Ciencias puras y aplicadas

PUBLICACION DEL

PATRONATO DE CIENCIA

SUMARIO

Págs.

Estudios sobre el género Tulostoma *en México (Fungi, Gasteromyc.),* por J. E. Wright, T. Herrera y G. Guzmán 109

Contribuciones a la fitogeografía florística e histórica de México. III. Algunas tendencias en la distribución geográfica y ecológica de las Compositae mexicanas, por J. Rzedowski 123

Una nueva especia de corallinacea: Jania huertae *(Rodoph., Florid.),* por Ma. Luisa Chávez B. 133

Hallazgo de un nuevo Austrolimnius *en Guerrero, México (Col., Elmidae)* por H. E. Hinton 135

Síntesis y espectroscopía de varios asaril-ácidos y compuestos relacionados, por F. Sánchez-Viesca 139

Síntesis de la 1,4-dimetil-5metoxifluoren-9-ona, por J. Correa y M. González 147

Métodos comparativos para la determinación de cobre en fertilizantes, por D. J. Nava y J. L. Camacho 151

Sobrevida de leucocitos humanos normales reestimulados con fitohemaglutinina, por J. C. Stockert y J. Lisanti 159

Método para determinar actividad antiinflamatoria, por J. M. Peón-Domínguez, N. Mendoza-Patiño y J. J. Mandoki 161

Determinación de materia orgánica en aguas negras. Comparación entre los métodos: consumo biológico de oxígeno, permanganométrico, y gravimétrico, por O. Dall y C. Wild Altamirano 165

Libros nuevos 169

Volumen XXVII MEXICO, D. F. 1972 Números 4-5

CIENCIA

REVISTA HISPANO-AMERICANA DE CIENCIAS PURAS Y APLICADAS

DIRECTOR FUNDADOR
IGNACIO BOLIVAR Y URRUTIA †

DIRECTOR
C. BOLIVAR Y PIELTAIN

REDACCION:
FRANCISCO GIRAL GONZALEZ JOSE PUCHE ALVAREZ MANUEL MADRAZO GARAMENDI MANUEL SANDOVAL VALLARTA
GUILLERMO MASSIEU HELGUERA JOSE IGNACIO BOLIVAR GOYANES ALFREDO SANCHEZ - MARROQUIN

CONSEJO DE REDACCION

ALVAREZ FUERTES, DR. GABRIEL, México.
ARNÁIZ y FREG, DR. ARTURO. México.
ASENJO, DR. CONRADO F., San Juan, Puerto Rico.
BALL, DR. G. E. Edmonton, Canadá.
BAMBAREN, DR. CARLOS A., Lima, Perú.
BARGALLÓ, PROF. MODESTO. México.
BEIER, DR. MAX. Viena, Austria.
BELTRAN, DR. ENRIQUE. México.
BIRABEM, DR. MAX. Buenos Aires, Argentina.
BONET, DR. FEDERICO. México.
BOSCH GIMPERA, DR. PEDRO. México.
BRAVO-AHUJA, ING. VÍCTOR. México.
BUTTY, ING. ENRIQUE. Buenos Aires, Argentina.
CABALLERO, DR. EDUARDO. México
CABRERA, PROF. ANGEL LULIO. La Plata, Argentina.
CARBONELL, DR. CARLOS S., Montevideo, Uruguay.
CÁRDENAS, DR. MARTÍN. Cochabamba, Bolivia.
CASTAÑEDA-AGULLÓ, DR. MANUEL. México.
COLLAZO, DR. JUAN A. A. Montevideo, Uruguay.
COSTERO, DR. ISAAC. México.
CORI, PROF. OSWALDO. Santiago de Chile, Chile.
CORONADO-GUTIÉRREZ, Biól. Luz. México.
CRUZ-COKE, DR. EDUARDO. Santiago de Chile, Chile.
CUATRECASAS, PROF. JOSÉ. Washington, D. C., EE. UU.
CHAGAS, DR. CARLOS. Río de Janeiro, Brasil.
DEULOFEU, DR. VENANCIO. Buenos Aires, Argentina.
DOMINGO, DR. PEDRO. La Habana, Cuba.
ERDOS, ING. JOSÉ. México.
ESCUDERO, DR. PEDRO. Buenos Aires, Argentina.
ESPAÑOL, PROF. F. Barcelona, España.
ESTABLE, DR. CLEMENTE. Montevideo, Uruguay.
FLORKIN, PROF. MARCEL. Lieja, Bélgica.
FOLCH y PI, DR. ALBERTO, México.
FONSECA, DR. FLAVIO DA. São Paulo, Brasil.
GALLO, ING. JOAQUÍN. México.
GONÇALVES DE LIMA, DR. OSWALDO. Recife, Brasil.
GRAEF, DR. CARLOS. México.
GRANDE, DR. FRANCISCO, Minneapolis, Estados Unidos.
GUZMÁN, ING. EDUARDO J. México.
GUZMÁN BARRÓN, DR. A. Lima. Perú.
HAHN, DR. FEDERICO L. México.
HARO, DR. GUILLERMO, Tonantzintla, México.
HEIM, PROF. ROGER. París, Francia.
HENDRICHS, ING. JORGE. México.
HOFFSTETTER, DR. ROBERT. París, Francia.
HORMAECHE, DR. ESTENIO. Montevideo, Uruguay.
HOUSSAY, PROF. B. A. Buenos Aires, Argentina.
† HUBBS, PROF. C. La Jolla, California, EE. UU.
IZQUIERDO, DR. JOSÉ JOAQUÍN. México.
KOPPISCH, DR. ENRIQUE. Puerto Rico.
LASNIER, DR. EUGENIO P. Montevideo, Uruguay.
LENT, DR. HERMAN. Río de Janeiro, Brasil.
LIPSCHUTZ, DR. ALEJANDRO. Santiago de Chile, Chile.
LUCO, DR. J. V. Santiago de Chile, Chile.
MACHADO, DR. ANTONIO DE B. Dundo, Angola.
MARTÍNEZ, PROF. ANTONIO. Buenos Aires, Argentina.
MARTÍNEZ BÁEZ, DR. MANUEL. México.
MARTÍNEZ DURÁN, DR. CARLOS. Guatemala, Guatemala.
MARTÍNEZ DE LA ESCALERA, PROF. FERNANDO. Montevideo.
MARTINS, PROF. THALES. São Paulo, Brasil.
MEDINA PERALTA, ING. MANUEL, México.
MONGE, DR. CARLOS. Lima, Perú.
MURILLO, PROF. LUIS MARÍA. Bogotá, Colombia.
NÈGRE, JACQUES, Versailles, Francia.
NIETO, DR. DIONISIO. México.
NOVELLI, PROF. ARMANDO. La Plata, Argentina.
OCHOA, DR. SEVERO. Nueva York, Estados Unidos.
OGUETA, ING. EZEQUIEL, Buenos Aires, Argentina.
ORIAS, PROF. OSCAR. Córdova, Argentina.
ORIOL ANGUERA, DR. ANTONIO. México.
OSORIO TAFALL, DR. B. F. Nicosia, Chipre.
PARODI, ING. LORENZO R. Buenos Aires, Argentina.
PATIÑO CAMARGO, DR. LUIS. Bogotá, Colombia.
PELÁEZ, PROF. DIONISIO. México.
PEREIRA, PROF. FRANCISCO S. São Paulo, Brasil.
PÉREZ VITORIA, DR. AUGUSTO. París, Francia.
PÉREZ MIRAVETE, DR. ADOLFO, México.
PI SUÑER, DR. SANTIAGO. Panamá, Panamá.
PUENTE DUANY, DR. NICOLÁS. La Habana, Cuba.
ROTGER VILLAPLANA, P. BERNARDO. Denver, Colo., EE. UU.
RUIZ CASTAÑEDA, DR. MAXIMILIANO. México.
RZEDOWSKI, DR. JORGE, México.
SANDOVAL, DR. ARMANDO M. México.
SOBERÓN, DR. GUILLERMO. México.
SOMOLINOS D'ARDOIS, DR. GERMÁN. México.
STRANEO, PROF. S. L. Milán, Italia.
TRIAS, DR. ANTONIO. Bogotá, Colombia.
TUXEN, DR. SÖREN L. Copenhague, Dinamarca.
VANDEL, DR. ALBERT, Moulis, Pyr., Francia.
VARELA, DR. GERARDO. México.
VIANA, DR. Buenos Aires, Argentina.
VILLELA, DR. G. Río de Janeiro, Brasil.
ZAPPI, PROF. E. V. Buenos Aires.
ZELEDON, PROF. RODRIGO, Costa Rica.

PATRONATO DE CIENCIA

PRESIDENTE
LIC. CARLOS PRIETO

VICEPRESIDENTE
DR. IGNACIO CHAVEZ

VOCALES
ING. GUSTAVO P. SERRANO DR. JORGE CARRANZA ING. RICARDO MONGES LOPEZ ING. LEON SALINAS
SR. EMILIO SUBERBIE DR. SALVADOR ZUBIRAN



CAL-C-VITA*

ROCHE*

• Sinergia constructiva

• aumenta la resistencia • acrecienta el rendimiento

Vitamina C 1000 mg + Calcio 250 mg + Vitamina D 300 mg
Vitamina B_6 15 mg + Acido cítrico 1350 mg

Productos Roche, S. A. de C. V. — Av. de la Universidad 902 — México 12, D. F.

Reg. No. 63573 S.S.A. Literatura exclusiva para médicos. Marca Registrada. X.A. 38 P. Méd. 7178/65

TRATADO DE ZOOLOGIA

Publicado bajo la dirección de P.-P. Grassé
(Edit. Masson et Cie., 120, Boul. Saint-Germain, Paris VI)

Lista de los volúmenes aparecidos

TOMO I.

Fasc. I. Introducción - Protozoarios (Generalidades. Flagelados). 1952. 1 071 págs., 830 figs., 1 lám. col. En rústica 160 F Encuadernado 172 F

Fasc. II. Protozoarios (Rizópodos, Actinópodos, Esporozoarios, Cnidosporidios). 1953. 1 142 págs., 831 figs., 2 láms. col. En rústica 170 F Encuadernado 182 F

TOMO IV.

Fasc. I. Platelmintos, Mesozoarios, Acantocéfalos, Nemertianos. 1961. 944 págs., 790 figs., 4 láms. col.

Fasc. II. Nematelmintos (Nemátodos). 1965. 731 págs., 546 figs., 1 lám. col.

Fasc. III. Nematelmintos (Nemátodos, Gordiáceos). Rotíferos, Gastrotricos, Quinorrincos. 766 págs., 600 figs.

TOMO V.

Fasc. I. Anélidos, Sipuncúlidos, Equiúridos, Priapúlidos, Endoproctos, Foronídeos. 1960. 1 116 págs., 914 figs., 5 láms. col. En rústica 180 F Encuadernado 190 F

Fasc. II. Briozoarios, Braquiópodos, Quetognatos, Pogonóforos, Moluscos Aplacóforos, Poliplacóforos, Monoplacóforos, Lamelibranquios.

Fasc. III. Moluscos Gasterópodos, Cefalópodos, Embriología. 1 084 págs., 517 figs. Encuadernado 280 F

TOMO VI. Onicóforos, Tardígrados, Artrópodos (Generalidades), Trilobitomorfos, Quelicerados. 1949. 980 págs., 870 figs., 4 láms. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

TOMO IX. Insectos (Paleontología, Geonemia, Insectos inferiores y Coleópteros). 1949. 1 118 págs., 752 figs., 3 láms. col. En rústica 160 F Encuadernado 172 F

TOMO X. Insectos (Insectos superiores y Hemipteroides (2 fascículos).

Fasc. I. 1951. 876 págs., 905 figs., 5 láms. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

Fasc. II. 1951. 974 págs., 743 figs., 1 lám. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

TOMO XI. Equinodermos, Estomocordados, Procordados. 1948. 1 078 págs., 993 figs. En rústica 160 F Encuadernado 172 F

TOMO XII. Vertebrados: Embriología. Anatomía comparada, Características bioquímicas. 1954. 1 145 págs., 773 figs. En rústica 170 F Encuadernado 182 F

TOMO XIII. Agnatos y Peces. Anatomía, Etología, Sistemática (3 fascículos)

Fasc. I. 1958. 926 págs. 627 figs., 1 lám. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

Fasc. II. 1958. 890 págs., 680 figs., 1 lám. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

Fasc. III 1958. 946 págs., 582 figs., 4 láms. col. En rústica 140 F Encuadernado 152 F

TOMO XV. Aves. 1950. 1 164 págs., 743 figs., 3 láms. col. En rústica 170 F Encuadernado 182 F

TOMO XVI. Mamíferos: Anatomía y reproducción. (7 fascículos).

Fasc. I. Tegumentos y esqueletos.

Fasc. II. Musculatura.

TOMO XVII. Mamíferos: Sistemática y Etología (2 fascículos).

Fasc. I. 1955. 1 170 págs., 1 094 figs. En rústica 170 F Encuadernado 182 F

Fasc. II. 1955. 1 130 págs., 1 012 figs., 4 láms. col. En rústica 170 F Encuadernado 182 F

CIENCIA

REVISTA HISPANO-AMERICANA DE CIENCIAS PURAS Y APLICADAS

DIRECTOR FUNDADOR:
IGNACIO BOLIVAR Y URRUTIA †

DIRECTOR:
C. BOLIVAR Y PIELTAIN

REDACCION:
FRANCISCO GIRAL GONZALEZ JOSE PUCHE ALVAREZ MANUEL MADRAZO GARAMENDI MANUEL SANDOVAL VALLARTA
GUILLERMO MASSIEU HELGUERA JOSE IGNACIO BOLIVAR GOYANES ALFREDO SANCHEZ - MARROQUIN

VOL. XXVII
NUMEROS 4-5

PUBLICACION BIMESTRAL DEL
PATRONATO DE CIENCIA

MEXICO, D. F.
PUBLICADO: 15 DE MAYO DE 1972

REGISTRADA COMO ARTICULO DE 2A. CLASE EN LA ADMINISTRACION DE CORREOS DE MEXICO, D. F. CON FECHA 24 DE OCTUBRE, 1946

Comunicaciones originales

ESTUDIOS SOBRE EL GENERO *TULOSTOMA* EN MEXICO

(Fungi, Gasteromyc.)

JORGE E. WRIGHT
Departamento de Ciencias Biológicas,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Argentina.

TEÓFILO HERRERA
Laboratorio de Criptogamia,
Instituto de Biología,
Universidad Nacional Autónoma de México,
México, D. F.

GASTÓN GUZMÁN
Laboratorio de Micología,
Departamento de Botánica,
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas,
Instituto Politécnico Nacional,
México, D. F.

RESUMEN

Se describen trece especies de *Tulostoma,* tres de las cuales —*T. brasiliense* Wright, *T. meridionale* Wright y *T. obscurum* Wright— son nuevas para la ciencia. El estudio está basado en 31 recolecciones de diferentes partes de México y en 3 del extranjero. Las especies son, en su gran mayoría, de matorrales xerófilos, no así unas pocas que proceden de pastizales, de bosques de coníferas y de encinos y de bosques tropicales. Se presenta una revisión de los caracteres con valor taxonómico en el género, así como una clave de las especies consideradas.

SUMMARY

Thirteen species of *Tulostoma* from México are herein described. 3 of which —*T. brasiliense* Wright, *T. meridionale* Wright and *T. obscurum* Wright— are new to science. The study was based on 31 collections from different parts of the country and 3 from abroad. Most of the species grow among xerophilous shrubs, with the exception of a few from conifer and oak woods as well as from tropical forest. A revision of main characters of the genus having taxonomical value is given, and a key for the identification of the species studied is included.

INTRODUCCIÓN

Entre los millares de ejemplares de *Tulostoma* depositados en los más importantes herbarios del mundo, examinados por uno de nosotros (J. E. W.) con miras a elaborar una monografía mundial del género, llama la atención que sólo se hayan encontrado 4 procedentes de México (en NC, NY, IA)*. El hecho de disponer actualmente de más colecciones mexicanas en los herbarios del Instituto Politécnico Nacional (ENCB)

* Las abreviaturas usadas para citar a los Herbarios, son las aceptadas por la Asociación Internacional de Taxonomía Vegetal, en Utrecht, Holanda

y de la Universidad Nacional Autónoma de México (MEXU), por una parte, y de haberse publicado trabajos en los que se citan especies mexicanas de *Tulostoma* (Harkness, 1889; White, 1901; Johnston, 1924; Welden y Lemke, 1961**; Herrera, 1959, 1965 y Guzmán y Herrera, 1969), por otra parte, justifican una puesta al día de los conocimientos sobre este género en México.

Caracteres con valor taxonómico

A. *Primarios*

Boca (u ostíolo). Existen dos tipos principales: 1) circular-aplanada o tubular, sin elementos fibrillosos; puede ser típicamente circular, con o sin un labio, más o menos deprimida en el peristoma circundante que, a su vez, puede ser más oscuro o del mismo color que el endoperidio, o bien elíptica. Generalmente se encuentra una sola, típicamente apical, pero en ciertos casos puede existir más de una; 2) fibrilloso-fimbriada, que aparece primero como un pezón o mamelón y luego se abre, terminando por erosionarse en algunos casos y concluir por ser fimbriada. Algunos autores distinguen una boca fibrillosa y otra fimbriada; sin embargo, en este trabajo se prefiere agrupar a las dos bajo una sola denominación, ya que no es nada fácil separarlas. Es preciso advertir que algunos ejemplares que originariamente son de boca fibrillosa, al meteorizarse pierden la elasticidad del borde, que se torna duro y cartilaginoso, tomando el aspecto de boca tubular o circular. Un tercer tipo de boca, llamado lacerado y que no se ha encontrado en las especies mexicanas, se caracteriza por la laceración irregular de la porción apical del saco esporífero.

Saco esporífero. Al iniciar su desarrollo, la masa esporífera está envuelta por el peridio, constituido por dos capas, una externa, llamada exoperidio, generalmente más o menos fugaz y otra interna, mucho más resistente, el endoperidio, que cubre la gleba.

Exoperidio. Se distinguen, a veces con dificultad, dos tipos: uno de naturaleza algo membranosa, más o menos grueso según las especies y otro, de naturaleza hifal, laxo, profusamente entremezclado con gránulos de arena y/o tierra. El primero puede ponerse de manifiesto, las más de las veces, raspando con una aguja el peridio, a la lupa binocular, particularmente a la altura del ecuador o hacia la base. Cuando es típicamente membranoso, saltarán trocitos del mismo en forma de escamas de mayor o menor tamaño, según su naturaleza. Éstas podrán observarse al microscopio, lavándolas previamente, para discernir su carácter y composición, empleando como líquidos de montaje el KOH con floxina, el azul de algodón con lactofenol y el reactivo de Melzer. Si el exoperidio es verdaderamente hifal, se observará que no saltan las escamitas y que aparecen, en cambio, diminutos manojos de hifas entremezcladas con granos de arena y/o tierra, lo que hace muy difícil su separación.

Endoperidio. Puede ser claro (blanco o ceniciento, color de crema, o ligeramente rosado), u oscuro (cobrizo, castaño rojizo). Los caracteres microscópicos han sido mal estudiados hasta el presente (lo mismo puede decirse del exoperidio); la mayoría de las especies le tienen formado por elementos muy semejantes, si no idénticos, a los del capilicio, siendo muy uniformes. Con todo, se han hallado algunas especies, como *T. striatum* y *T. berteroanum* (esta última no conocida en México), que muestran elementos llamados "micosclereidos" (Wright, 1955; A. H. Smith (en) Ainsworth y Sussman, 1966) y que no son otra cosa que hifas muy infladas, de pared gruesa y generalmente muy coloreadas, que se tornan independientes y confieren un aspecto macroscópico aterciopelado al endoperidio.

Basidiosporas. Sus caracteres, particularmente su ornamentación y tamaño, constituyen uno de los elementos más seguros —pero no por ello suficientes—, para la identificación de las especies. Es preciso tener en cuenta si son completamente lisas o si presentan algún tipo de ornamentación y, en este caso, describir lo mejor posible su naturaleza. Es importante comparar su tamaño relativo con respecto al diámetro del capilicio.

B. *Secundarios*

Capilicio. Es preciso anotar: color, diámetro, grosor y naturaleza de las paredes, así como la luz, tipo de tabiques y su mayor o menor engrosamiento y grado de desarticulación.

Tamaño del esporóforo. Existen especies con cuerpos fructíferos pequeños, con el pie que apenas alcanza los 10 mm de largo y muy del-

** No ha sido posible verificar las identificaciones de las especies citadas por los tres primeros autores (*T. mammosum*, *T. obesum*, *T. wrightii* y *T. pedunculatum*), ni localizar sus materiales. Tampoco se revisó el material de Welden y Lemke, registrado por ellos como *T. poculatum*.

gado, y otras en las que este órgano sobrepasa el decímetro de largo y su grosor puede alcanzar 10 mm.

Tipo y naturaleza del cuello. Se ha dado en llamar así a la cavidad basal del saco esporífero en la que está inserto el pie. La vinculación entre ambos dará un mayor o menor grado de sujeción. Al desarrollarse el pedicelo, elevando el mencionado saco (que usualmente madura en forma hipogea o casi), las estructuras que lo cubrían en la base se rompen de determinada manera, lo que origina una especie de membrana anular lisa, un manojo de hebras colgantes, o un anillo de dientes o fibras. El pie puede estar muy separado o apretado por tal membrana.

Pie. La naturaleza, color, manera de descortezarse, tamaño y forma, de éste, son caracteres coadyuvantes en la identificación. Algunas especies tienen rizomorfos conspicuos.

Gleba. Presenta poca variación entre las especies. Es conveniente anotar, sin embargo, el color que la caracteriza.

Ecología. Infortunadamente se han registrado muy pocos datos en lo que atañe a las formas de vida de estos hongos. Las especies de *Tulostoma* son generalmente terrícolas, solitarias o gregarias, muy frecuentes en suelos arenosos. Están mejor representadas, al menos en México, en las zonas áridas que en las húmedas, a juzgar por el número de colecciones examinadas. Este hecho concuerda con las observaciones hechas por Guzmán y Herrera (1969). En la Tabla I se resume la distribución conocida hasta el presente de las especies de *Tulostoma* consideradas en este trabajo. Puede observarse en ella que en los matorrales xerófilos es donde prospera el mayor número de las especies, en contraste con los bosques de coníferas y de encinos (*Quercus* spp.), en los que solamente se han registrado *T. obscurum* y *T. melanocyclum* o con los bosques tropicales, donde únicamente se han hallado *T. pygmaeum* y *T. simulans*. En los citados bosques de coníferas y de encinos, ambas colectas se refieren a zonas de transición entre tales bosques y praderas más o menos áridas.

Tabla I

Distribución de las especies conocidas de *Tulostoma* en las zonas ecológicas de México

ESPECIES	ZONAS — Áridas: Matorrales xerófilos	Áridas: Pastizales	Húmedas: Bosques de coníferas y encinos	Húmedas: Bosques tropicales
T. albicans	X			
T. brasiliense	X			
T. caespitosum		X		
T. carneum var. *nanum*	X			
T. granulosum var. *campestre*	X			
T. melanocyclum	X		X	
T. meridionale	X	X		
T. obscurum	X	X	X	
T. opacum	X			
T. pulchellum	X			
T. pygmaeum				X
T. simulans	X	X		X
T. striatum	X			

Clave de las especies de *Tulostoma* registradas hasta ahora para México

1a. Boca fibrilloso-fimbriada, mamelonada o no ... 2
1b. Boca tubular o aplanada, circular o elíptica .. 5
2a. Esporas lisas; exoperidio tenuemente membranoso cuando adulto .... 10. *T. pulchellum*
2b. Esporas ornamentadas 3
3a. Esporas nítidamente reticuladas .... 9. *T. opacum*
3b. Esporas no reticuladas 4
4a. Esporas conspicuamente estriadas; las estrías dispuestas como meridianos comúnmente completos .... 13. *T. striatum*
4b. Esporas verrugosas o espinosas, o ambas, a veces con las verrugas anastomosadas en crestas más o menos alargadas, pero nunca completamente estriadas 5
5a. Exoperidio hifal, caduco, con las hifas adheridas a los granos de arena sólo en la porción basal del peridio .. 5. *T. granulosum* var *campestre*
5b. Exoperidio tenuemente membranoso-granuloso .... 8. *T. obscurum*
6a. Esporas lisas a diminutamente asperuladas 7
6b. Esporas con ornamentación muy conspicua (espinas o verrugas) 8
7a. Exoperidio tenuemente membranoso, totalmente caduco o persistente sobre un endoperidio blanquecino; esporas como término medio mayores de 5 μ diám. .... 1. *T. albicans*
7b. Exoperidio hifal, aunque de naturaleza no fácilmente discernible, generalmente persistente sobre el endoperidio ceniciento a cobrizo; esporas como término medio menores de 5 μ diám. 9
8a. Exoperidio hifal 10
8b. Exoperidio membranáceo 11
9a. Plantas relativamente grandes y toscas; boca generalmente distorsionada; pie grueso; capilicio generalmente incrustado .... 3. *T. caespitosum*
9b. Plantas relativamente pequeñas y gráciles; boca generalmente bien definida; pie delgado; capilicio generalmente no incrustado .... 4. *T. carneum* var. *nanum*
10a. Tamaño promedio de las esporas 5.5 μ o más; endoperidio generalmente con granulaciones o puntuaciones oscuras características; boca con peristoma más oscuro ..... 6. *T. melanocyclum*

10b. Tamaño promedio de las esporas 5.5 μ o menos; endoperidio generalmente sin puntuaciones oscuras características; boca sin peristoma más oscuro .... 11. *T. pygmaeum*
11a. Esporas grandes, 5.4-8 μ ó 7.6-9 x 6.7-8 μ, con ornamentación muy grosera y grande, y pared gruesa de hasta 2 μ .... 7. *T. meridionale*
11b. Esporas menores; ornamentación menos grosera y no prominente 12
12a. Endoperidio de tonos claros; boca generalmente grande para el tamaño del saco esporífero; esporas mayores de 5 μ como término medio; capilicio con filamentos no muy engrosados al nivel de los tabiques (hasta 6 μ) ... 2. *T. brasiliense*
12b. Endoperidio de tonos cobrizos; boca generalmente más pequeña, a veces más de una por peridio; esporas generalmente menores de 5 μ como término medio; capilicio con filamentos muy engrosados al nivel de los tabiques (hasta 11 μ) .... 12. *T. simulans*

Descripción de las especies

1. *T. albicans* White, *Bull. Torrey Bot. Club* **28**: 428, (1901).

Saco esporífero subgloboso, hasta 22 mm diám. Exoperidio tenuemente membranáceo, de color acanelado, finalmente blanco ceniciento, persistente en parte, a veces con aspecto de pequeñas verrugas. Endoperidio subliso, recubierto con restos del exoperidio, dispuestos a modo de escámulas pequeñas, finalmente blanco sucio, quebradizo pero no frágil, en partes agamuzado. Boca circular, poco o nada proyectada. Cuello generalmente muy conspicuo, separado o abrazando el ápice del pie, más o menos profundo, con membrana gruesa, lacerada. Gleba ocrácea. Pie 30 x 3.5-4 mm, casi igual o ligeramente angostado hacia arriba, subleñoso, longitudinalmente estriatulado o rugoso-escamoso, con las escámulas pequeñas, apretadas descortezándose desordenadamente. Esporas casi lisas a irregular y diminutamente asperuladas, irregularmente subglobosas a elipsoidales, algunas piriformes o deformes, gutuladas, apiculadas, muchas de ellas de manera notoria, con episporio grueso, 6.3-9.5 μ ó de 6.3-6.7 x 7.6-8.1 μ cuando son más elipsoidales.* Capilicio hialino a muy ligeramente amarillento, poco ramificado, septado; formado por filamentos de pared gruesa y luz visible a ocluida, de 3.1-9 μ diám.; desarticulables, engrosados al nivel de los tabiques, que son ligeramente más oscuros, con algunas placas cristalinas incrustadas, insolubles en lactofenol y KOH.

* En la colección tipo y en otras muchas procedentes de los E.U.A., las esporas son bastante menores: 4.8-6 μ diám.

Hab.: matorral xerófilo.

Material examinado: *San Luis Potosí*: carretera San Luis Potosí a Antiguo Morelos; *F. Medellín Leal* (A) s.n., IV-1958 (ENCB); carretera San Luis Potosí a Ríoverde; *V. Carrillo Martínez* y *E. Martínez Hernández* s.n., 28-V-1962 (MEXU 4843).

Obs.: Es ésta una especie crítica, que difiere apenas de los ejemplares más pequeños de *T. caespitosum* (q.v.) por la naturaleza del exoperidio. Por otra parte, sus caracteres coinciden con los de *T. jourdani* Pat., de África del Norte. Es probable que un análisis más exhaustivo de todas ellas permita aclarar que no se trata, en rigor, sino de una sola especie, con una gama de variación que no es desusada en el género. Desafortunadamente, existe bastante confusión con respecto a los ejemplares tipo de los tres nombres citados. Los ejemplares mexicanos que se adscriben a *T. albicans* son muy escasos y meteorizados, además de poseer esporas de mayores dimensiones.

2. **T. brasiliense** J. E. Wright, n. sp.
(Fig. 1A, 4M)

Saccus sporiferus subglobosus, rarior ultra 10 mm diam., a stipite non facile secedente; exoperidio membranaceo, extus obscure ferrugineo, intus niveo, in areolas secedente; endoperidio roseo-cremeo vel ochraceo, demum glabro; ore rotundo vel elliptico, raro 1 mm excedente; stipite ad 20 mm long., 3 mm crass., sublignoso, rugoso-frustuloso, obscure ferrugineo, exoperidio concolore, ad basim bulbo myceliano praedito; collare integro vel denticulato, parce ab exoperidio separato; gleba ferruginea. Hyphis exoperidii hyalinis, septatis et ramosis, 2.5-4.2 μ crass., substantia granulosa fulva ornatis; sporis 5.6-8 μ vel 5.4-7.2 x 5-6.8 μ diam., ferrugineis, subglobosis, guttulatis, grosse verrucosis, verrucis irregularibus in cristas confluentibus; capillitio hyalino, e filis 2.1-5.7 μ crass., ramosis, septatis, ad septa abrupte usque 12 μ incrassatis composito.

Hab.: in solo argillaceo lateritico, Brasilia (forsan Rio Grande do Sul?), Typus J. Rick, 1925 (BPI).

Distr.: Brasilia merid., Mexico.

Saco esporífero casi globoso, hasta 14 x 11 mm, no fácilmente separable del pie. Exoperidio membranoso, grueso, no completamente deciduo, completo en la base o colgando en trozos, erosionándose muy lentamente en el resto del peridio, ceniciento sucio por fuera, blanquecino argéntico por dentro. Endoperidio al principio recubierto por el exoperidio, finalmente liso y blanquecino a ligeramente ceniciento rosado. Boca circular a elíptica, relativamente grande (hasta 2 mm en su mayor diámetro), anormalmente cónico-tubular a aplanada, con un pe-

ristoma ligeramente deprimido. CUELLO apretado a algo separado, con membrana entera a denticulada o lacerada. GLEBA ferrugínea. PIE 16-35 x 2-3.5 mm, más ancho apicalmente, castaño claro a castaño ceniciento oscuro, irregularmente crustoso y nudoso en algunos puntos, o algo escamoso, subleñoso, tornándose ceniciento al meteorizarse y descortezarse, quedando blanquecino en partes, con una base bulbosa-nodosa, donde se puede observar mejor el descortezamiento. ESPORAS subglobosas a anchamente elipsoidales, algunas deformes, francamente ornamentadas con tubérculos o crestas en forma de toscas clavijas o espinas irregulares de tamaño diverso, en algunas con anastomosis orientadas a partir de la región hilar, a modo de pseudomeridianos, pero de ningún modo las esporas son estriadas o con costillas; de 5-6.8 μ ó 5.4-7.2 x 5-6.8 μ. CAPILICIO hialino, septado, poco ramificado, notoriamente más delgado que el diámetro de las esporas como término medio, 2.1-5.7 μ; a nivel de los tabiques es de hasta 12 μ de diám., entremezclado con abundante material cristalino, muchos filamentos con cristales en forma de plaquitas depositadas sobre ellos, moderadamente desarticulables, con los extremos abruptos, romos, no muy ensanchados al nivel de los tabiques los cuales son castaño-amarillento pálidos.

HAB.: en praderas (?) y matorrales xerófilos.

MATERIAL EXAMINADO: BRASIL: Río Grande do Sul?, *Rick, 1925* (Tipo BPI). MÉXICO: *Hidalgo*: Zimapán, *R. Hernández* y *Y. Vázquez*, s.n., 1-IX-1969 (MEXU).

OBS.: El material mexicano es un poco diferente del brasileño por el mayor tamaño y el color blanquecino del peridio, quizá debido al habitat xerófilo en contraste con el habitat más o menos húmedo del de la localidad típica. Los ejemplares de Zimapán se asemejan algo a *T. simulans* (q.v.).

3. *T. caespitosum* Trabut ex Saccardo, *Syll. Fung.* 9: 268, 1891, sensu Patouillard. (Figs. 1 B-D, 4 B-E, 5 B).

= *T. americanum* Lloyd, The Tylostomeae, p. 20, tab. 80, Figs. 5-9, 1906.

SACO ESPORÍFERO subgloboso a globoso-deprimido, 13-19 x 8-13 mm, fácilmente separable del pie. EXOPERIDIO no fácilmente discernible, hifal, las hifas entremezcladas con gránulos de arena, persistente en porciones, particularmente en el hemisferio basal, pero dejando restos sobre otras partes, ceniciento. ENDOPERIDIO generalmente con restos del exoperidio, lo que le

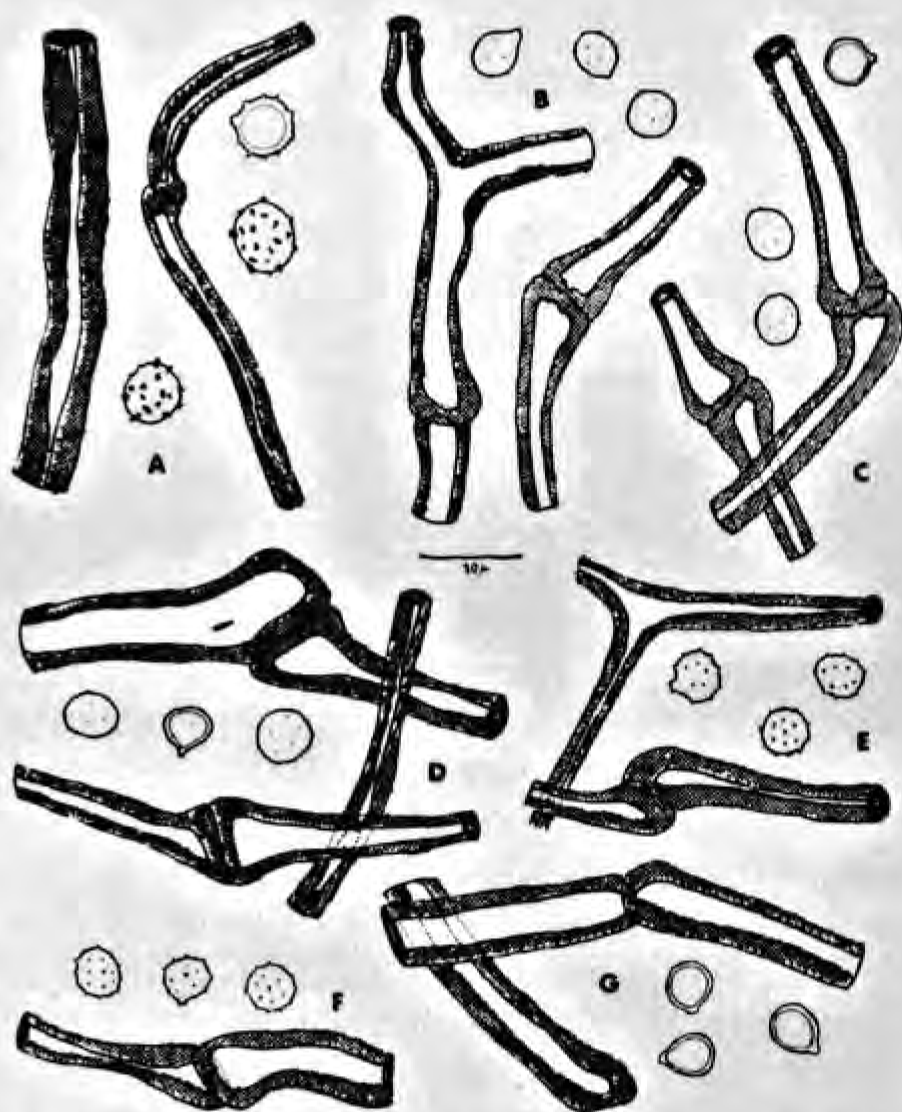


Fig. 1. Esporas y capilicio. A, *T. brasiliensis*, Hernández y Vázquez; B, *T. caespitosum*, Moya 6; C, *idem*, Magaña 39; D, *idem*, López 25; E, *T. melanocyclum*, Guzmán 681; F, *T. carneum* var. *nanum*, Hernández; G, *T. pulchellum*, Foguelman y Takaki (A).

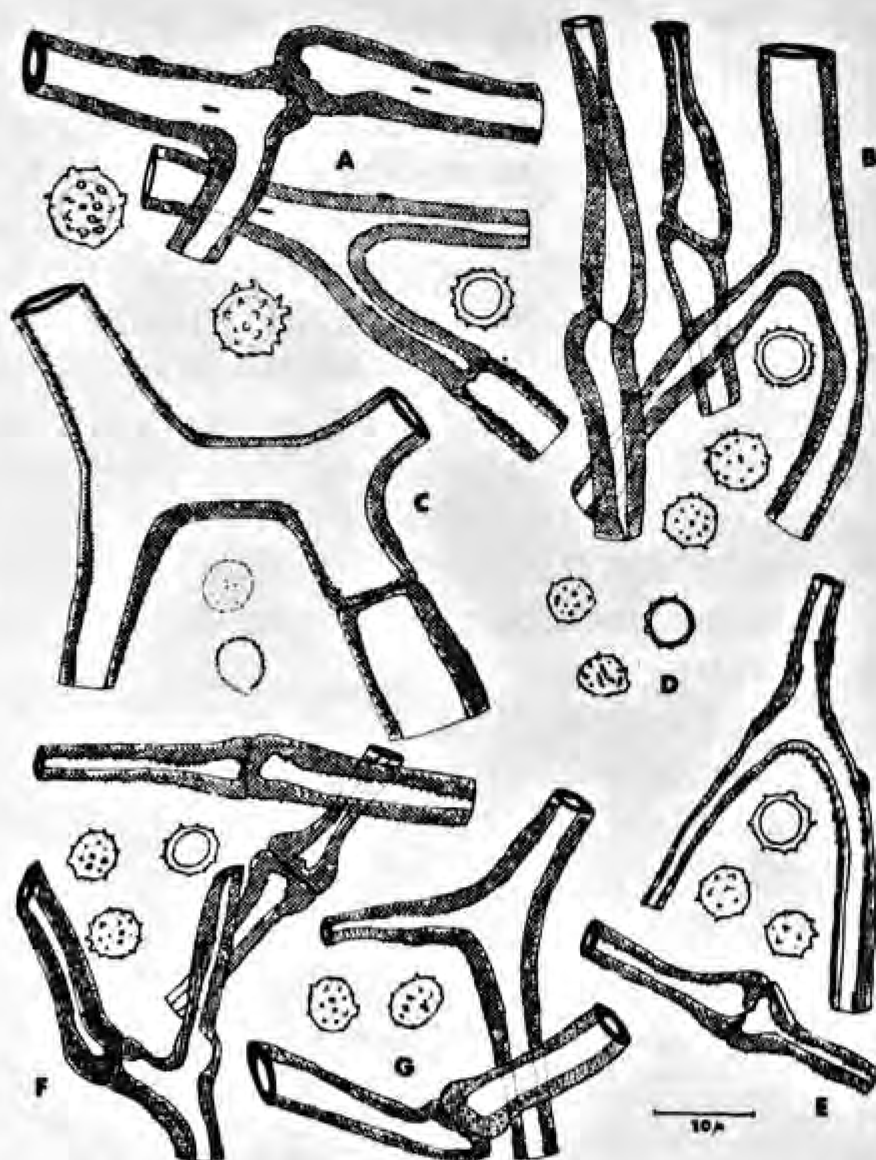


Fig. 2 Esporas y capilicio. A, *T. meridionale*, Gómez 2000; B, *T. obscurum*, Quezada 1; C. *idem*, Ochoa 73; D, *idem*, Millan 6; E, *T. simulans*, Guzmán 6760; F, *idem*, Carrera 91; G, *idem*, Foguelman y Takaki (B).

confiere un aspecto moteado y sucio, ceniciento a algo cobrizo, finalmente casi liso (con algunas improntas de los gránulos de arena) y blanquecino, particularmente cuando meteorizado. Boca circular, ligeramente proyectada, más bien pequeña para el tamaño del peridio (hasta 1 mm diám.). Gleba ferrugínea clara. Cuello más o menos separado y relativamente profundo, rodeado de una membrana más bien de aspecto anular, grueso a veces, en ocasiones más relleno y apretado alrededor del estípite. Pie 30-40 x 3-6 mm, castaño ferrugíneo claro a pardusco o casi blanco cuando meteorizado, igual o, más generalmente —lo que parece constituir una característica de la especie—, muy encorvado y tortuoso, deshilachándose la corteza en fibrillas que permanecen con preferencia en el cuarto superior, otras veces fibroso, dejando una superficie algo más clara, subleñoso, terminado basalmente en un bulbillo, o angostado hacia la base, y en algunos surcado longitudinalmente, en otros surcado groseramente, quebradizo. Esporas amarillentas, lisas a diminuta y esparcidamente asperuladas o rugosas, irregularmente subglobosas a elipsoidales, o piriformes, ficiformes o limoniformes, la mayoría con un apículo truncado, ancho y conspicuo, muchas distorsionadas, 3.2-6.1 μ, aunque la mayoría mide 4-5 μ en su longitud mayor, con la pared relativamente engrosada. Capilicio hialino a ligeramente amarillento, profusamente ramificado y septado, 2.5-6.5 μ diám., con las paredes gruesas, hasta 1.8 μ, con luz visible las más de las veces, o lacunar, en algunos casos muy ondulada; moderadamente desarticulables, con los filamentos muy ensanchados al nivel de los tabiques, pudiendo llegar hasta 14.5 μ de ancho, los extremos romos, casi globosos, con la pared mucho más delgada que en el resto; tabiques castaño-amarillentos a castaños; aquí y allá se observan cristales depositados sobre las paredes externas, en forma de plaquitas relativamente grandes.

Hab.: en pastizales áridos y subáridos.

Material examinado: *Estado de México*: San Pablo Teacalco, NE de los Reyes, *R. Moya, 6*, 30-VI-1960 (ENCB); *Ibid., F. López, 25*, 30-VI-1968 (ENCB); *Ibid., J. M. Ortiz, 17*, 30-VI-1968 (ENCB); *Ibid., J. L. Magaña, 39; 38-C;* 30-VI-1968 (ENCB); *Ibid., A. García, 12*, 30-VI-1960 (ENCB); Teotihuacán, *B. Lowy*, 8-VII-1962 (MEXU, 4842).

Obs.: Como podrá apreciarse, todas las colecciones estudiadas, con una sola excepción, provinieron del mismo sitio. La excepción, por otra parte, constaba de un solo ejemplar. Esta especie es de difícil determinación, pero los rasgos de las colecciones mexicanas coinciden con los de las que provienen de otras regiones, especialmente con los materiales de Patouillard, en cuyo sentido la aceptamos. También coinciden con los caracteres de *T. americanum* Lloyd (tipo estudiado por J. E. W.), considerada aquí como sinónima y caracterizada por sus esporas punteadas o asperuladas; sin embargo, el hecho de que el material mexicano tenga tanto esporas lisas como punteadas, confirma la idea sobre la variabilidad de esta especie. Por otra parte, debe destacarse que casi todos los ejemplares de San Pablo Teacalco se encontraban meteorizados, por cuya razón convendría explorar mejor esa zona para establecer fehacientemente la verdadera época de fructificación de la especie en cuestión y, por ende, sus rasgos cuando fresca.

4. *T. carneum* Pat. var. *nanum* Pat., *Cat. Rais Pl. Cell. Tunisie*, p. 69, 1897; (Figs. 1F, 5A).

Saco esporífero hasta 13 mm diám., aparentemente subgloboso. Exoperidio hifal, mezclado con gránulos, persistente en parte y confiriendo aspecto moteado (o sucio) al endoperidio, granuloso, pardo-ferrugíneo. Endoperidio quebradizo, apergaminado, finalmente blanco ceniciento con un tinte rosado. Boca típicamente circular, poco elevada, pequeña, menor de 1 mm diám. Cuello separado, no muy profundo, membrana no discernible. Gleba ocráceo ferrugínea. Pie 10 x 2 mm, castaño rojizo oscuro, terminando basalmente en un bulbillo informe. Esporas amarillentas, irregularmente subglobosas a elipsoidales 3.6-5 μ diám., mayores como promedio que el del capilicio, diminuta pero evidentemente verrugosas a espinosas. Capilicio hialino, ramificado, septado, 1.4-4 μ diám., formado por filamentos de pared gruesa y luz visible a casi nula, engrosados a la altura de los tabiques, que son más oscuros, desarticulables.

Hab.: en tierra arenosa marítima, en sitio abierto.

Material examinado: *Sonora*: Agiobampo, *R. Hernández* s.n., playa arenosa con vegetación árida, 11-VII-1967 (MEXU, 5768).

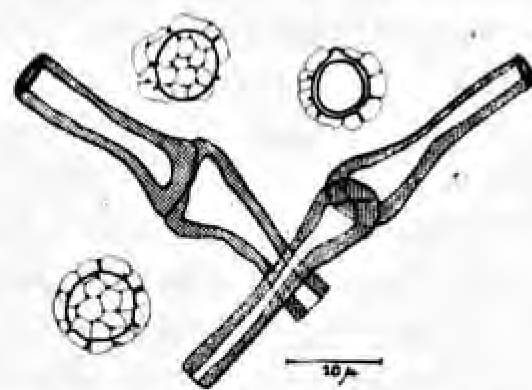


Fig. 3. Esporas y capilicio de *T. opacum*, Nieto Villareal 7.

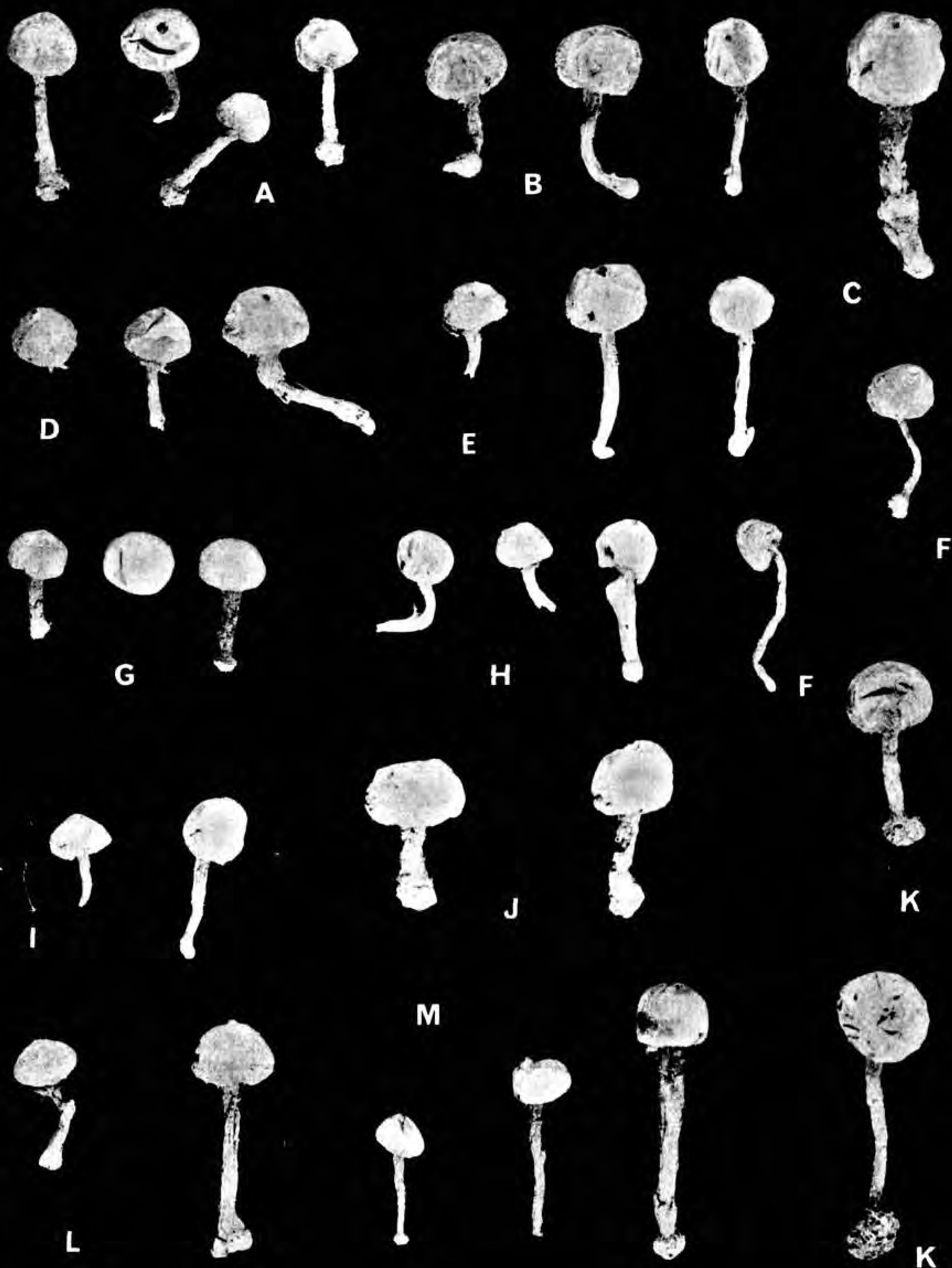


Fig. 4. A, *T. obscurum*, MEXU, 911; B-E, *T. caespitosum*, Magaña 39 y 38-C; F. *T. simulans*, Guzmán 6760; G, *T. pulchellum*, Medellín-Leal (B); H-I, *T. simulans*, Carrera 91 y Foguelman y Takaki (B), respectivamente; J-L, *T. obscurum*, Ochoa 73, Ochoa 96-B y Millan 6, respectivamente; M, *T. brasiliensis*, Hernández y Vázquez. (Tamaño de todos los ejemplares ligeramente reducido.)

OBS.: El material estudiado, un solo ejemplar, se ha identificado tentativamente con el nombre del epígrafe, que es el único que le cuadra. Se ha determinado esporádicamente esta variedad de otras regiones del mundo, pero casi nunca la forma típica, por lo que Wright (en Dring, 1964) ha expresado su opinión de que probablemente la variedad debería considerarse una buena especie. La colección mexicana difiere del tipo en el tamaño algo mayor del peridio, la boca menos proyectada y la falta de esporas que podrían llamarse "gigantes" (hasta 8 μ diám.) entre la mayoría de las restantes, cuyas medidas son las anotadas. Coincide en todos los demás rasgos, inclusive el habitat.

5. *T. granulosum* Lév. var. *campestre* (Morgan) J. E. Wright, comb. nov. [Basiónimo: *T. campestre* Morgan, *Jour. Cincinnati Soc. Nat. Hist.* **12**: 163, (1889) 1890].

= *T. granulosum* Lév. forma *pallida* Bres. in Herb.*

SACO ESPORÍFERO generalmente globoso a globoso-deprimido, por lo común entre 15-25 mm diám., no separable del estípite. EXOPERIDIO típicamente hifal, con una capa de granos de arena adheridos, que perduran en la parte basal a modo de gruesa banda, ocráceo ceniciento. ENDOPERIDIO grueso a apergaminado, liso o, más generalmente, con improntas gruesas de los granos de arena, blanquecino a ocráceo, isabelino o castaño ceniciento pálido. BOCA típicamente fimbriada, casi plana a ligeramente mamelonada, con un borde que puede ser granuloso, o, más comúnmente, denticulado, que termina por rasgarse con la edad, perdiendo a menudo estos caracteres. CUELLO apretado a muy conspicuo, la mayoría de las veces con membrana entera o denticulada, a veces lacerada, separada del pie. GLEBA ocrácea a acanelada, a veces ferrugínea. PIE generalmente robusto, subleñoso (pero no obstante quebradizo en muchos ejemplares), 20-90 x 3-8 mm, las más de las veces 50 x 5 mm, recto o, más comúnmente, algo recurvado o atenuado hacia uno de los extremos, o hacia ambos, terminado basalmente en un bulbillo miceliano, a veces de aspecto volviforme; el color más usual es el castaño claro o ceniciento, raras veces castaño rojizo, no típicamente escamoso, pero cuando presenta escamas, éstas son rápidamente caducas, dejando una superficie argéntica característica, surcada por 5-8 costillas gruesas, bien visibles, por lo común, en el tercio superior. ESPORAS globosas a subglobosas, castaño claras, poco coloreadas, verrugosas a equinuladas, algunas en forma de costillas cortas e irregulares, pared gruesa, 4.5-8 μ diám., siendo el tamaño más usual 5.5-6-5 μ. CAPILICIO subhialino, septado y ramificado, formado por filamentos de pared gruesa y luz visible a nula; tabiques abundantes, los filamentos poco o moderadamente engrosados al nivel de los tabiques que son poco coloreados, desarticulables, con los extremos romos ensanchados, 2.4-10.7 μ diám., siendo lo más corriente de 4-8 μ.

HAB.: gregarios, a veces cespitosos, en terrenos arenosos, generalmente a la vera de ríos o arroyos, en matorral xerófilo.

MATERIAL EXAMINADO: *Sonora*: 6.5 Km al O de Cucurpe, *J. D. Mallery* s.n., 13-IX-1934 (NC, 9917 A).

OBS.: Es ésta una de las especies más comunes en los EE.UU. de Norteamérica. Su distribución en aquel país, en sus diversas formas, abarca prácticamente los cuatro puntos cardinales.

6. *T. melanocyclum* Bres, in Petri, *Ann. Mycol.* **2**: 415, 1904 (Fig. 1E).

SACO ESPORÍFERO de 7-8 mm diám., subgloboso, no fácilmente separable del pie. EXOPERIDIO hifal, persistente, ceniciento pardusco, poco discernible. ENDOPERIDIO blanco sucio a ceniciento, finalmente liso o con granulaciones oscuras. BOCA circular a tubular, relativamente pequeña, con peristoma algo más oscuro que el resto del endoperidio, y hundido. CUELLO poco discernible, corto, bastante apretado, con membrana no muy lacerada. BLEBA ocrácea. PIE de 10 x 1.5-2 mm, rugoso-fibroso, del mismo color o algo más oscuro que el exoperidio, con un bulbillo basal muy pequeño. ESPORAS globosas a anchamente elipsoidales, castaño-amarillentas a castañas, con verrugas afiladas o espínulas desordenadamente dispuestas, hialinas, algunas formando costillas, de 4.3-6.8 μ diám. con pared relativamente engrosada. CAPILICIO ramificado, septado, hialino a ligeramente amarillento, 2.1-5.4 (−7) μ diám. formado por filamentos de pared gruesa y luz visible, desarticulables, moderadamente engrosados al nivel de los tabiques, que son en su mayoría inclinados.

HAB.: en matorral xerófilo o en matorral de transición con el encinal.

MATERIAL EXAMINADO: *Distrito Federal*: carretera México-Río Frío, cerca de Colonia Avila Camacho, *G. Guzmán* 681, 13-VI-1957 (ENCB). *San Luis Potosí*: carretera San Luis

* Existe un buen número de ejemplares, particularmente en los herbarios europeos, que figura con este nombre, atribuido a Bresadola, pero al parecer, nunca publicado.

Potosí-Río Verde, Km 8, *F. Medellín-Leal* (B) s.n., X-1958 (ENCB).

OBS.: Es con ciertas reservas que identificamos los materiales enunciados con *T. melanocyclum* Bres., especie que parece ser típicamente europea pero que, no obstante, se ha encontrado en otras regiones (aunque probablemente pueda haber sido introducida). Las colecciones mexicanas son muy escasas (sólo un ejemplar por colección), y atípicas, seguramente meteorizadas, por lo cual no debe tomarse al pie de la letra la época de fructificación. Difieren de los ejemplares típicos por la menor longitud del pie y por la ornamentación más desordenada de las esporas. Por otra parte, si bien la colección tipo, de Trento (Italia), procedía de "agris glareosis", es decir, que su habitat era terrícola (tierra arcillosa), se han encontrado abudantes colecciones en dunas marítimas, muchas de ellas entremezcladas con poblaciones de *T. brumale* Pers.

7. **T. meridionale** J. E. Wright, n. sp.
(Fig. 2A)

Saccus sporiferus usque ad 10-12 mm latum, sed medium plerumque minus quam 10 mm; exoperidium e strato pessistente, non omnino caduco, tenui, membranaceo, in fragmenta parva rumpente compositum, intus album, extus sordidum; endoperidium demum glabrum, e sordide roseo-albo usque pallide ochraceum; os conspicue tubulare, plerumque subprominens, peristomo plerumque reliquiis exoperidii circumdato, margine tubuli albo; collare inconspicuum, plus minus e stipite separatum, membrana denticulata vel lacerata; gleba obscure ferruginea; stipes usque ad 30 mm longus, 2.5 mm latus, subgracilis, aequalis vel basim versus incrassatus, ferrugineo-brunneus vel pallidior, indefinite striatulato-rugulosus, facile decorticatus et superficiem stramineum exhibens; sporae nigrobrunneae, globosae vel ellipsoideae, apiculatae, comparate grandes 5.4-8 (– 12.6) μ vel 7.6 – 9 x 6.7 – 8 μ, verrucosae vel aculeatae, ornamentis densis et irregularibus, episporio crasso, vix evidenti; capillitium hyalinum usque subcoloratum, septatum, ramosum, apicibus subincrassatis; fila proratione tenuia, 2.5-9.3 μ, crassitunicata, interdum disjuncta et ad apices obtusa, lumine evidenti vel carente.

HAB.: ad terram arenosam, in locus siccus, fimosus. TYPUS: USA, Texas, Denton, leg. W. H. Long, XII-1907, nº 2061 in Herb. Lloyd nº 53.153 (BPI) conservatus est.

DISTR.: Ad merid. America septentr. usque ad Argentina septentr.

SACO ESPORÍFERO globosa deprimido de 10-12 x 8-10 mm, no fácilmente separable del pie. EXOPERIDIO tenuemente membranoso, fácil de confundir con uno de naturaleza hifal, no del todo caduco, permaneciendo adherido en manchones escamiformes sobre el endoperidio, ceniciento a pardo grisáceo por fuera, ceniciento pálido por dentro. ENDOPERIDIO blanquecino o ceniciento sucio, a veces con un tinte rosado, recubierto aquí y allá por restos del exoperidio, lo que le confiere a veces un aspecto moteado. BOCA tubular más o menos elevada, a veces orbiculada, con el peristoma ligeramente más hundido y oscuro en algunos ejemplares, la normal generalmente alrededor de 1 mm diám. CUELLO poco conspicuo y separado, con la membrana casi entera. GLEBA ocrácea. PIE hasta 30 x 2.5 mm, castaño, oscuro de color de chocolate, castaño claro hacia el ápice, donde se engruesa un poco, más sucio hacia abajo, terminando en pequeño bulbillo terroso, o casi igual en toda su longitud, surcado en el tercio superior, o rugoso, blanquecino por debajo de la corteza. ESPORAS irregularmente globosas a subglobosas, castaño-amarillentas, con episporio grueso, hasta 1.8 μ, grosera e irregularmente verrugosas, la ornamentación semejando trozos de loza pegadas sobre la superficie, o equinuladas, con material hialino entre las verrugas o espinas, 5.4-8 (– 12.6) μ ó 7.6-9 x 6.7-8 μ. CAPILICIO hialino a ligeramente amarillento, septado, profusamente ramificado, (2.5 –) 3.6-6.1 (– 9.3) μ diám., con pared gruesa de hasta casi 2.7 μ de ancho, con luz bien visible a casi lacunar, pero

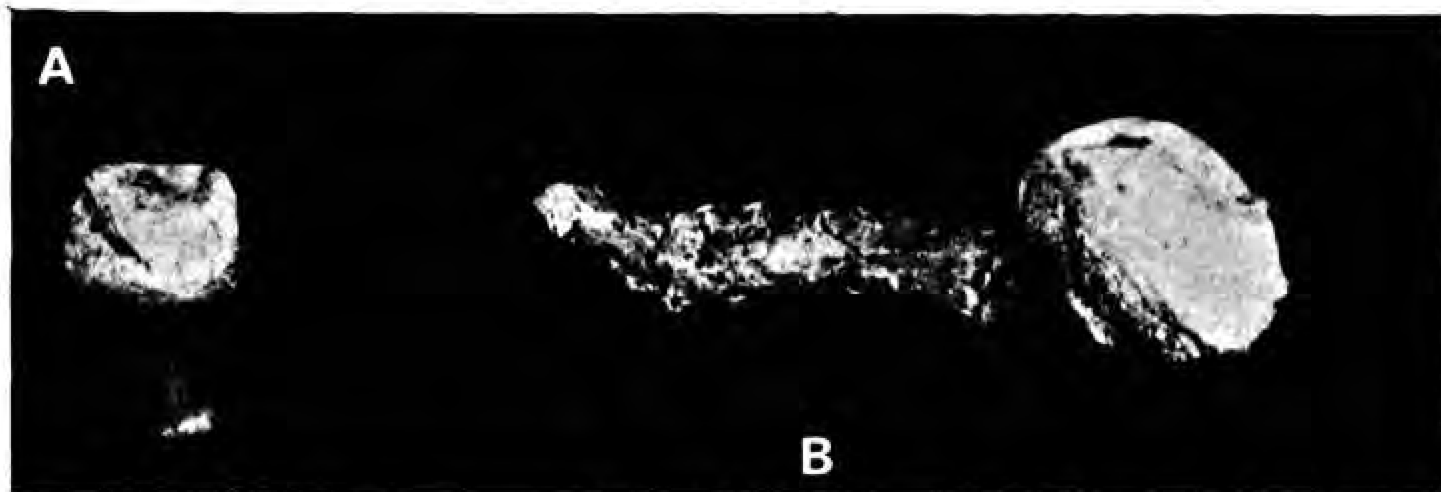


Fig. 5. A, *T. carneum* var. *nanum*, Hernández; B, *T. caespitosum*, López 25, mostrando el aspecto típicamente tortuoso de pie. (Aproximadamente 1.5 X.)

nunca ocluida; los filamentos ensanchados al nivel de los tabiques hasta 12 μ y éstos de color castaño-amarillento o ligeramente más oscuros que las esporas, poco a moderadamente desarticulables. EXOPERIDIO formado por hifas hialinas, colapsadas, que no se tiñen, 2-3 μ diám., apretadamente fasciculadas. ENDOPERIDIO formado por hifas muy semejantes a las del capilicio.

HAB.: enterrados en suelo, en pastizales xerófilos de *Bouteloua gracilis*, o semiáridos, o en matorrales xerófilos.

MATERIAL EXAMINADO: E.U.A., *Texas*: Denton, W. H. *Long 2061* (Lloyd 53153, BPI, Tipo). MÉXICO, *San Luis Potosí*, Potrero del Tanque, Cerrito Dolores, entre Villa de Arriaga y Pino (Zac.), *A. Gómez 2000,* 12-VIII-1966, alt. 2200 m (ENCB); carretera San Luis Potosí a Ríoverde, Km 8, *F. Medellín-Leal* s.n. (A), X-1958 (ENCB). *Hidalgo*: carretera de México a Querétaro, Km. 82, *I. Ochoa, 96-A,* IX-1967 (ENCB).

OBS.: Esta especie, que es típica del sudoeste de los EE.UU., probablemente sea bastante común en México. Ha sido hallada también en Argentina. Es muy afín a *T. macrosporum* Cunningh., de Australia, de la que difiere empero, por la naturaleza del exoperidio que es hifal, y el tamaño de las esporas que, como término medio, son mucho mayores en esta última; además, la ornamentación de las esporas de *T. meridionale* es más grosera.

8. T. obscurum J. E. Wright, n. sp.
(Figs. 2 B-D; 4 A, J-L)

Saccus sporiferus usque circa 14-17 mm, medium 10-12 mm latum, plerumque subapplanatum; exoperidio obscure sed definite membranaceum, pertenue, in frustis ad endoperidium et ad basim persistens, in frustis parvis lente decidens; endoperidium ochraceo-bubalinum, nunquam omnino glabrum, reliquis tenuibus exoperidii permanentibus; os obscure fibrilloso-fimbriatum, submammosum, interdum indefinitum vel carens; collare stipite stricte circumplectans, membrana lacerata; gleba ochracea usque ferruginea; stipes usque ad 16-30 mm longus, 2-4 mm crassus, rugoso-squamulosus, nigro-brunneus, deinde denudatus et pallide brunneum vel stramineum, aequalis sed interdum distortus, evolvatus; sporae obscure vel definite verrucosae, brunneae, episporio subcrasso, (4.6 –) 5.5 – 6.1 (– 7.6) x (4–)5 – 5.5 (– 6.7) μ, sporis magnis cum minoribus intermixtis, verrucis majoribus saepe granulis parvis interspersis; capillitium 3.3 – 10.1 μ hyalinum vel pallide tinctum, parce ramosum septatumque, filis crassis sed lumine evidenti vel constricto, ad septa haud vel non incrassatulis et aperio disjunctis, tunica exteriori vulgo granulis minutis hyalinis ornata.

HAB.: solitarium in solo argillaceo-arenoso. Typus in Herb. Lloyd nº 53167, USA, Boulder, Colorado, leg. R. H. Stevens in BPI conservatus est.

DISTR.: America austroborealis.

SACO ESPORÍFERO subgloboso achatado, con la base aplanada, 14-17 x 10-12 mm, cubriendo todo el endoperidio en los ejemplares jóvenes, pardusco sucio, lentamente caduco en porciones escuamiformes. ENDOPERIDIO descubierto sólo en partes, cuando visible ceniciento a isabelino sucio o blanquecino con tinte cobrizo. BOCA fibrilloso-fimbriada, apenas mamelonada, pero con los "dientes" bien visibles en un ejemplar, relativamente grande. CUELLO apretado, no muy separado, con membrana escamoso-lacerada. GLEBA ferrugínea clara. PIE 16-30 x 2-4 mm, castaño a castaño oscuro sucio, con tonos rojizos, toscamente rugoso-escamoso, descortezándose a menudo en lonjas delgadas, surcado en el tercio superior al meteorizarse, igual o ligeramente ensanchado en ambos extremos, terminado basalmente en un pequeño bulbillo miceliano, formado por hebras castaño ferrugíneas y algunos rizomorfos delgados, blancos. ESPORAS de color castaño-amarillentas, subglobosas a elipsoidales, muchas deformes, apiculadas, (4.6 –) 5.5–6.1 (– 7.6) x (4 –) 5 – 5.5 (– 6.7) μ, verrugosas a espinosas, con las verrugas y/o espinas generalmente hialinas, formando cortas crestas irregularmente dispuestas en algunas, y en otras orientadas como meridianos sin llegar a formar estrías. CAPILICIO ligeramente amarillento, poco a moderadamente ramificado, septado, con las hebras engrosadas en algunas partes y poco o nada al nivel de los tabiques, o enormemente ensanchadas en algunos extremos muy redondeados, hasta 13 μ diám., desarticulables, con la pared gruesa, hasta 2 μ de grosor, pero con luz normalmente visible o lacunar, ondulado en parte 3.3-10.1 μ diám.; junto con los filamentos del capilicio se observan hifas normales, de pared delgada, hialinas, que se tiñen bien con floxina, con tabiques simples (algunos parecen de contención), y otros estrangulados en donde se separan. EXOPERIDIO formado por hifas tenues, no coloreables, ramificadas, frecuentemente septadas, 1.8-4 μ diám. ENDOPERIDIO formado por filamentos similares a los del capilicio, pero hialinos.

HAB.: en suelo, gregarios en matorrales xerófilos, en pastizales o en bosques de encinos.

MATERIAL EXAMINADO: EE.UU., *Colorado*: Boulder, *R. H. Stevens* (Lloyd 53167, BPI, Tipo). MÉXICO, *Hidalgo*: carretera Pachuca a Tulancingo, 5 Km al N de Epazoyucan, *T. Millán 6,* 22-IX-1968 (ENCB); carretera México a Querétaro, Km 82, *I. Ochoa 96-B,* IX-1967 (ENCB). *Distrito Federal*: Ciudad de México, Unidad Aragón, Av. del Lago, *S. Ochoa 73,* 27-VIII-1967 (ENCB). *Edo. de México*: N de Zumpango, *E.*

Quezada 1, 25-VI-1968 (ENCB); Sierra de Guadalupe, Cerro Guerrero (Sta. Isabel), *T. Herrera* y *O. Sánchez* s.n., 23-VI-1956 (MEXU, 911).

Obs.: Esta especie, para la que parece oportuno el epíteto, sería imposible de distinguir de *T. simulans* Lloyd si no fuese por su boca típicamente fibrilloso-fimbriada, contrariamente a la de aquélla, que es tubular. Por lo demás, los rasgos macroscópicos y microscópicos, así como los ecológicos, son similares. Por el momento, la especie parece estar circunscrita al sur de América del Norte. Herrera (1959, 1965) consideró el material de la Sierra de Guadalupe como *T. poculatum* White.

9. *T. opacum* Long, *Mycologia* **36** 327, 1944 (Fig. 3).

Saco esporífero globoso a subgloboso a algo achatado, hasta 16 mm diám. Exoperidio tenuemente membranoso, formando una delgada capa blanco cenicienta hacia el interior, continua, que se rodea por fuera de una capa arcillosa o terrosa oscura, castaño-chocolate o de color arcilloso finalmente caduca salvo en la base. Endoperidio finalmente liso, casi blanco, agamuzado, bastante tenaz. Boca *fibrillosa-fimbriada* como la de *T. granulosum* Lév., una de las especies más comunes en Europa), ligeramente surcada, algo mamelonada, relativamente grande para el tamaño del peridio. Gleba ocrácea acanelada. Cuello conspicuo, poco separado, con membrana desigualmente dentada. Pie (ausente en la colección mexicana), leñoso, con la corteza de igual color que el exoperidio, blanquecino cuando se descorteza, hasta 40 x 5 mm, subigual, terminado basalmente en un pequeño bulbillo miceliano, descortezándose en forma subestriada. Esporas globosas, castañas, fuertemente reticuladas, formando mallas que tienen como nodos, espinas o elementos digitiformes que miden 1.5-3.5 μ de largo, formando el conjunto como un halo hialino alrededor de la espora; 5.7-7.2 x 5.2-6.1 μ sin la ornamentación (7.9-11 x 7.2-8.3 μ comprendiendo los procesos) a veces el retículo aparece incrustado con sustancia cristalina. Capilicio hialino, poco ramificado y moderadamente septado, formado por hebras de pared gruesa, 2.5-7.1 μ diám., con la pared hasta 1.5 μ de grosor, y discretamente engrosadas al nivel de los tabiques, hasta 8.6 μ. Endoperidio formado por filamentos con numerosos tabiques y engrosados al nivel de éstos, en su mayoría pequeñas hifas delgadas de 1.3-3.5 μ, ramificadas.

Hab.: en tierra arenosa o arena, en lugares semidesérticos con vegetación xerófila.

Material examinado: *Nuevo León*: carretera a Churubusco, al E de Monterrey; *H. Nieto Villarreal 7*, 24-III-1967 (Herbario Univ. Nuevo León y ENCB).

Obs.: Esta especie, no registrada anteriormente para México, fue descrita originariamente de Nuevo México (E.U.A.). Se distingue fácilmente de *T. rickii* Lloyd que posee también notables esporas reticuladas y boca fibrilloso-fimbriada, por las esporas de esta especie que son de menor tamaño, y porque el endoperidio es mucho más persistente, el cual se asemeja al de *T. verrucosum* Morgan.

10. *T. pulchellum* Sacc., *Bull. Soc. Mycol. Fr.* **5**: 118, tab. XIV, f. 4, 1889 (Figs. 1G; 4G).

= *T. poculatum* White, *Bull. Torrey Bot. Club* **28**: 431, 1901.

Saco esporífero globoso a globoso-deprimido, 10-20 mm diám. Exoperidio tenue pero decididamente membranoso, persistente en partes, particularmente en la base, ceniciento plateado por dentro, sucio de arcilla por fuera. Endoperidio finalmente blanco de tiza u ocráceo blanquecino a ligeramente rosado, agamuzado. Boca típicamente fibrilloso-fimbriada, mamelonada, relativamente grande, pudiendo tornarse rígida y aparecer circular en ejemplares viejos o también por desgaste. Cuello ocluido, con membrana lacerada. Gleba ocrácea a ferrugínea clara. Pie hasta 20 x 2-3.5 mm, *ceniciento a castaño* oscuro, cuando meteorizados mucho más claros, subigual, en general más angosto hacia la base, subleñoso, descortezándose en lonjas que a veces no se separan y le confieren aspecto profundamente agrietado, terminado basalmente por un pequeño bulbillo volviforme, donde es más evidente la laceración de la corteza. Esporas amarillento-castañas con un tono ferrugíneo, *completamente* lisas, de pared gruesa, irregularmente globosas a deformadamente elipsoidales a casi piramidales, con un mucrón conspicuo y ancho en muchas de ellas, 3.9-6.3 x 3.6-5.4 μ. Capilicio amarillento o del mismo color que las esporas, grueso, formado por filamentos de pared gruesa hasta 2 μ, poco ramificados y desarticulables, por cuanto no se observaron muchos tabiques y sí numerosos extremos libres y romos, 2.5-5.8 μ diám., con luz visible a lacunar.

Hab.: en suelos arenosos en matorrales xerófilos.

Material examinado: *San Luis Potosí*: 1 Km al NO de Antonio Estrada, Municipio de Soledad Díaz Gutiérrez; *D. Foguelman* y *F. Takaki* s.n. (A), 27-I-1967 (ENCB); Tanque Caballos, Km 34 carretera San Luis Potosí a Antiguo Mo-

relos, *F. Medellín-Leal* s.n., 20-VI-1958 (ENCB); Ibid., *F. Medellín-Leal* s.n. (B), IV-1958 (ENCB).

Obs.: Esta especie cosmopolita probablemente es mucho más común en México de lo que se desprende de las colecciones examinadas. Se caracteriza por la combinación de las esporas completamente lisas por la boca fibrillosa-fimbriada y por el exoperidio membranoso. Durante mucho tiempo se la ha conocido con el nombre de *T. poculatum* White, especialmente en los EE.UU. Welden y Lemke (1961) citáronla de Nuevo León (material no visto). Herrera (1959, 1965) registró *T. poculatum,* pero los ejemplares corresponden en realidad a *T. obscurum* Wright.

11. *T. pygmaeum* Lloyd, *The Tylostomeae,* p. 16, Pl. 78, Figs. 3-4, 1906.

Saco esporífero pequeño, hasta 7 mm diám., casi globoso. Exoperidio hifal, entremezclado con gránulos de arena, caduco finalmente, salvo en la porción basal del peridio, adonde permanece como una delgada banda. Endoperidio gris argéntico a blanquecino ceniciento, no liso, sino con las improntas de los granos de arena que lo recubrían, a veces con restos del exoperidio en forma de un reticulado grisáceo en algunas partes. Boca tubular, ligeramente proyectada. Cuello conspicuo, separado, con la membrana gruesa, entera. Gleba ocrácea. Pie hasta 20 x 1 mm, longitudinalmente estriado, color pajizo a castaño claro, terminado basalmente en un bulbillo miceliano. Esporas globosas a subglobosas, verrugosas, con las verrugas desiguales esparcidas y romas, conspicuas, coloreadas, 4-5.9 μ. Capilicio hialino a ligeramente amarillento, septado, ramificado; los filamentos de pared delgada a gruesa, con luz visible, en algunas porciones lacunar, 2-6.8 μ diám., desarticulables, poco engrosados al nivel de los tabiques, que son escasos y generalmente hialinos a muy poco coloreados; a veces aparecen hifas simples con tabiques también simples.

Hab.: en lugares tropicales boscosos, entre hojarasca u otros restos vegetales.

Material examinado: *Veracruz*: Coatzacoalcos, *C. L. Shear* (NY, colección de Ellis). *Oaxaca*: *C. L. Smith, 1894* (IA).

Obs.: El material mexicano coincide con la descripción tipo (BPI). Una de sus características más marcadas es su tamaño reducido.

12. *T. simulans* Lloyd, *The Tylostomeae,* p. 18, Pl. 79, Figs. 2-3, 1906. (Figs. 2E-G; 4F; H-1).

Saco esporífero globoso a subgloboso, o deprimido, 10-12 x 8-11 mm. Exoperidio no siempre fácil de discernir, por lo general tenuemente membranoso, tenaz, sobre todo alrededor de la boca en muchos ejemplares, recubriendo casi todo el endoperidio, castaño pardusco y con diminutas granulaciones, pero otras veces reteniendo el carácter persistente y cayéndose generalmente en escamas. Endoperidio a veces muy difícil de poner en evidencia debido a la persistencia del exoperidio, pero de tonalidades ocráceas a cobrizas o arcillosas, salvo cuando meteorizado, siendo entonces blanco ceniciento. Boca circular, plana a ligeramente proyectada o tubular, pequeña (0.5-1 mm) con peristoma generalmente más oscuro, a elíptica con labio blanquecino, y entonces hasta 2 mm en su diámetro mayor; algunos ejemplares con más de una boca. Cuello pequeño, corto y relativamente angosto, apretado u ocluido, con membrana no discernible a anular entera, a dentado-lacerada, delgada y clara. Gleba ferrugínea intensa, particularmente cuando joven. Pie de 22-28 x 1.2-4 mm, castaño claro a oscuro a pardusco, ligeramente angostado hacia la base o igual, fibrilloso-escamuloso a rugoso-fibroso, a veces algo retorcido, descortezándose en lonjas que a veces son muy finas y dejan la superficie subyacente más clara, color pajizo, a veces exhibiendo un aspecto longitudinal e irregularmente surcado, en muchos casos terminado basalmente en un pequeño bulbillo. Esporas amarillentas a castaño-amarillentas o castaño-ferrugíneas, globosas, subglobosas a elipsoidales deformadas, grosera y desordenadamente verrugoso-espinosas, con la ornamentación esparcida irregularmente, a veces dispuesta en cortas hileras o crestas, casi hialinas, algunas romas, otras más puntiagudas; las crestas o hileras más visibles alrededor del apículo esterigmático, donde son casi radiales; 4.3-5.8 μ diám., algunas con un apículo corto y ancho. Capilicio hialino a amarillento claro, u oscuro en los tabiques, profusamente ramificado, septado, 2.5-7.2 μ diám., formado por filamentos de pared gruesa, hasta 2 μ, y luz generalmente visible a ligeramente lacunar, en partes desarticulables, moderadamente a muy ensanchados al nivel de los tabiques, hasta 10.8 μ de diám.; algunos con incrustaciones hialinas, cristalinas, a modo de plaquitas, o de una sustancia amorfa no soluble en lactofenol.

Hab.: terrícola, en bosques, tropicales deciduos en pastizales o en matorrales xerófilos.

Material examinado: *Morelos*: Cañón de Lobos, antigua carretera Cuernavaca a Cuautla, Km 11, alt. 1250 m, *G. Guzmán 6760* (ENCB). *San Luis Potosí*: 1 Km al NO de Antonio Estrada, Municipio de Soledad Gutiérrez, *D. Foguelman* y *F. Takaki* s.n. (B), 27-I-1967 (ENCB).

Distrito Federal: Ciudad de México, San Francisco Culhuacán, Calzada de la Virgen, *M. V. S. Carrera 91*, alt. 2200 m, 6-VIII-1968 (ENCB).

OBS.: Si bien las tres colecciones estudiadas responden bastante bien a los rasgos de la especie del epígrafe, cabe señalar que el habitat más frecuente es el subárido a humífero (hojarasca en bosques); por tal razón sería de interés investigar mejor las áreas precitadas y comparar los ejemplares que en ellas pudieran encontrarse con las colecciones ya estudiadas. Los ejemplares de Morelos y del Distrito Federal poseen, por otra parte, un exoperidio más decididamente escamoso, así como un endoperidio más oscuro, lo que concuerda más con los rasgos del tipo. Es una especie ampliamente difundida en los EE.UU., pudiendo afirmarse que ocupa allí el nicho de *T. brumale* Pers. de Europa, de la que podría ser la contraparte. Algunos autores sostienen que no es sino una variedad más robusta de aquélla. En otras regiones también se ha encontrado, aunque es posible que haya sido introducida. Está algo relacionada con *T. brasiliense*, de la cual difiere por tener el peridio más cobrizo, por el grosor de los filamentos del capilicio y por el tamaño de las esporas.

13. *T. striatum* Cunningham, *Proc. Linn. Soc. N. S. Wales* **50**: 255, 1925.

SACO ESPORÍFERO globoso a ligeramente deprimidio, 9-15 mm diám., fácilmente separable del pie en la mayoría de los ejemplares. EXOPERIDIO membranoso, grueso, blanco por dentro y recubierto de granos de arena y/o tierra muy aglutinados con la porción externa, oscuro por fuera, caduco en fragmentos pero persistente en la base. ENDOPERIDIO al principio totalmente cubierto por el exoperidio membranoso, especialmente en los ejemplares jóvenes, finalmente liso en la porción superior, blanquecino a ligeramente ocráceo rosado, o con tonos cenicientos a cobrizos muy pálidos, como excepción; ligeramente pubescente cuando se lo examina con la lupa; a veces la porción interna del exoperidio queda adherida en manchones blanquecinos. BOCA fibrillosa-fimbriada, al principio en forma de escudete o de mamelón muy notable, finalmente tornándose fimbriada, a veces hasta algo surcada; generalmente grande para el tamaño del peridio, y de un tono algo más oscuro o más claro que el resto del endoperidio. GLEBA castaño claro a ferrugínea clara. CUELLO más o menos separado, con membrana lacerada. PIE siempre de color claro, pajizo a más oscuro, no escamuloso, las más de las veces rugoso, usualmente algo más delgado en la porción media, terminando en una base roma y abrupta longitudinalmente subestriado, con el tercio inferior generalmente recubierto de arena, 20-40 x 2-3 mm (en la porción más delgada). ESPORAS subglobosas a irregularmente elipsoidales, con costillas elevadas que se ponen en evidencia por sobrepasar en mayor o menor grado el contorno del episporio, a veces de manera muy notable, dispuestas como meridianos con respecto a los polos, con otras costillas superpuestas muchas veces en forma irregular, o todas las costillas parejamente distribuidas, apiculadas, gutuladas, generalmente castaño-amarillentas, 4.5-7.5 con un término medio de 5.5 μ diám., CAPILICIO subhialino a amarillento, ramificado y septado; formado por filamentos poco engrosados al nivel de los tabiques, que son escasos y apenas coloreados, desarticulables, 2.6-13.2 μ diám., la mayoría 3-6 μ, con pared gruesa y luz visible o constreñida en algunos puntos, llegando a ser lacunar, algunos filamentos con procesos lenticulares superpuestos (cristales?). ENDOPERIDIO formado por hifas similares a las del capilicio, muy apretadas, entremezcladas hacia afuera con otras muy modificadas, de pared gruesa y luz tortuosa (micoesclereidos), que son las que confieren el aspecto pubescente al endoperidio.

HAB.: en arena, matorrales xerófilos.

MATERIAL EXAMINADO: *Sonora*: 6.5 Km al Oeste de Cucurpe, *T. D. Mallory 9916*, 13-IX-1934 (NC).

OBS.: Especie cosmopolita, fácilmente identificable por las esporas estriadas; probablemente sea más frecuente en el N de México.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen atentamente a todos los señores directores de los Herbarios citados en el texto, por facilitarles las colecciones a su cargo. Se dan las gracias también a F. Medellín-Leal, A. Gómez, F. Takaki, T. Millán, R. Hernández y J. Castillo por los ejemplares proporcionados.

BIBLIOGRAFÍA

DRING, D. M., Gasteromycetes of West Tropical Africa. C. M. I. Myc. Pap. 98. 60 p., 1964.

GUZMÁN, G. y T. HERRERA, Macromicetos de las zonas áridas de México. II. Gasteromicetos. *An. Inst. Biol. Univ. Autón. Méx.* **40**: Ser. Bot.: 1-92. 1969.

HARKNESS, H. W., Fungi collected by T. S. Brandegee in Lower California, *Proc. Calif. Acad. Sci.* Ser. **2,2**: 231-232, 1889.

HERRERA, T., *Battarraea* y *Tylostoma* en el Valle de México, *An. Inst. Biol. Univ. Autón. Méx.* **30**: 31-33, 1959.

HERRERA, T., Clasificación, descripción y relaciones ecológicas de los Gasteromycetes del Valle de México. *Ibid.* **35**: 9-43, 1965.

Johnston, I. M., Expedition of the California Academy of Sciences to the Gulf of California in 1921. XXX. The Botany. *Proc. Calif. Acad. Sci.* Ser. IV, **12** (30): 951-1218, 1924.

Smith, A. H., The hyphal structure of the Basidiocarp, *in* Ainsworth, G. C. y A. S. Sussman, The Fungi, Vol. II. pp. 151-177, Academic Press, 1966.

Welden, A. L. y P. A. Lemke, Notas sobre algunos hongos mexicanos. *Bol. Soc. Bot. Méx.* **26**: 1-24, 1961.

White, V. S., The Tylostomataceae of North America. *Bull. Torr. Bot. Club.* **28**: 421-444, 1901.

Wright, J. E., Evaluation of specific characters in the genus *Tulostoma* Pers. *Papers Mich. Acad. Sci. Arts & Lett.* **40**: 79-87, 1955.

CONTRIBUCIONES A LA FITOGEOGRAFIA FLORISTICA E HISTORICA DE MEXICO
III. ALGUNAS TENDENCIAS EN LA DISTRIBUCION GEOGRAFICA Y ECOLOGICA DE LAS COMPOSITAE MEXICANAS*

Resumen

Se estudia la distribución de la familia Compositae en diferentes regiones y comunidades vegetales de México, utilizando dos procedimientos analíticos principales: a) cálculo de porcentajes de abundancia relativa de los géneros de Compositae en relación con el total de géneros de fanerógamas, b) determinación de la repartición diferencial de las cuatro tribus de la familia mejor representadas en la flora de México (Heliantheae, Helenieae, Eupatorieae, Astereae). Las siguientes tendencias principales pueden detectarse en la distribución de la familia en México: 1. Es relativamente pobre su representación en las regiones bajas, calientes y húmedas, en cambio, alcanza la mejor diversificación en zonas áridas y también en las de clima más fresco de las montañas; 2. Los habitats afectados por disturbio, algunas fases de la sucesión secundaria y de sucesión primaria son en geneal ricos en Compositae; 3. Las Heliantheae dominan numéricamente sobre las demás tribus en todo el país y en todos los tipos de vegetación, excepto los que se desarrollan a altitudes superiores a 3 000 m; este grupo de la familia es el único importante en las zonas bajas y húmedas, pero alcanza su mejor diversificación en las montañas; 4. La abundancia de Helenieae se concentra en zonas de clima árido del norte de México y del suroeste de los Estados Unidos. Con fundamento en estos hechos el autor plantea las siguientes hipótesis: 1. Las Heliantheae se originaron posiblemente en regiones templado-cálidas, tropicales de montaña. 2. Las Helenieae deben haberse originado en zonas de clima árido del norte de México y del suroeste de los Estados Unidos de América. 3. La distribución geográfica de Helenieae es indicadora de que esta tribu puede constituir un grupo monofilético. 4. La extraordinaria diversidad de Compositae en las zonas montañosas y en las zonas de clima árido de México debe interpretarse como argumento vigoroso en favor de la existencia de tales montañas y zonas áridas desde tiempos remotos.

Summary

The distribution of Compositae as represented in different regions and plant communities of Mexico is examined. Two main analytical approaches are used: a) determination of relative abundance percentages of the genera of Compositae in relation to total phanerogamic flora, b) determination of differential distribution of four best represented tribes (Heliantheae, Helenieae, Eupatorieae, Astereae). Among distributional trends observed the following may be emphasized: 1. The family is rather poorly represented in wet and warm lowlands and reaches greatest diversifciation in dry climate and in cooler climate mountain areas; 2. Disturbed habitats, secondary succession stages and some primary succession stages are relatively rich in Compositae; 3. The Heliantheae dominate the "tribal spectrum" all over the country and in all vegetation types, except at altitudes above 3 000 m; this group is the only important one in wet lowlands, but its widest diversification is in the mountains; 4. The abundance of Helenieae is concentrated in dry climate zones of northern Mexico and of southwestern United States of America; 5. The Eupatorieae are most frequent and diversified in the mountain areas; 6. The Astereae are less important in southern parts of the country, but elsewhere are well represented in dry climate and highland zones. On such bases the author advances the following hypothetic ideas: 1. The Heliantheae have possibly originated in warm-temperate, tropical mountain regions. 2. The Helenieae should have originated in dry climate zones of northern Mexico and southwestern United States of America. 3. The geographic distribution of the Helenieae indicates that this tribe may constitute a monophyletic group. 4. The extraordinary diversity of the Compositae in mountain zones and in dry climate zones of Mexico should be interpreted as a vigorous argument in favor of existence of such mountains and dry areas since remote times.

Introducción

La familia Compositae es la más vasta dentro de las Fanerógamas y cuenta también entre las mejor distribuidas en la Tierra. De su repartición geográfica en el mundo se ocuparon ya varios autores, destacando en esta materia las contribuciones de De Candolle (1838) y de Bentham (1873).

El presente trabajo tiene por objeto analizar algunos de los rasgos de la distribución de la familia en México. Tal enfoque parece interesante debido a la concurrencia de los siguientes factores:

a) México es el centro de mayor diversidad

* Una versión abreviada del presente trabajo fue presentada en el XI Congreso Botánico Internacional, celebrado en Seattle en 1969.

de este grupo de plantas (Bentham, 1873: 517-518);

b) En el territorio del país están representados casi todos los importantes tipos de vegetación que existen en el Globo;

c) En los últimos lustros se han publicado para México floras y listas florísticas regionales suficientemente fidedignas, de las cuales puede extraerse la información necesaria para un estudio fitogeográfico comparativo de esta familia.

Abundancia relativa de géneros de Compositae

Tomando como base la lista publicada por Reko (1946), la participación de las Compositae en la flora fanerogámica mexicana, a nivel de géneros, alcanza 13.2% del número total. Dado el carácter provisional de la contribución de Reko, esta cifra tal vez no sea completamente exacta, pero el probable error no debe exceder de ± 1%.

El mapa de la fig. 1 representa la misma relación analizada en la flora de diferentes regiones de México. Para fines de comparación y mejor ilustración de los gradientes, se proporcionan también datos de la misma manera calculados para zonas vecinas.

El mapa indica una tendencia hacia el aumento de la importancia de la familia de SE a NW. Los valores máximos encontrados (19.9%) se localizan en la parte del Altiplano correspondiente a Durango y en el sur de California; el mínimo (4.4%) en la región de Tuxtepec (Oaxaca), sobre la Planicie Costera del Golfo de México.

El cuadro de la fig. 2 ilustra aún más estas diferencias. En él se analizan porcentajes de géneros de Compositae, tal como están representados en diferentes tipos de vegetación. A cada sitio muestreado se le asignó su lugar en el cuadro, de acuerdo con la altitud y con las



Fig. 1. Participación de la familia Compositae en la flora de diferentes regiones de México y de zonas adyacentes, calculada a nivel de género y expresada en forma de porciento (tomando como referencia la totalidad de géneros de fanerógamas).

condiciones climáticas que corresponden.

Resulta evidente que el bosque tropical perennifolio, característico de clima cálido y húmedo, representa el habitat menos propicio para los miembros de la familia; en cambio los matorrales xerófilos, los pastizales y los bosques de

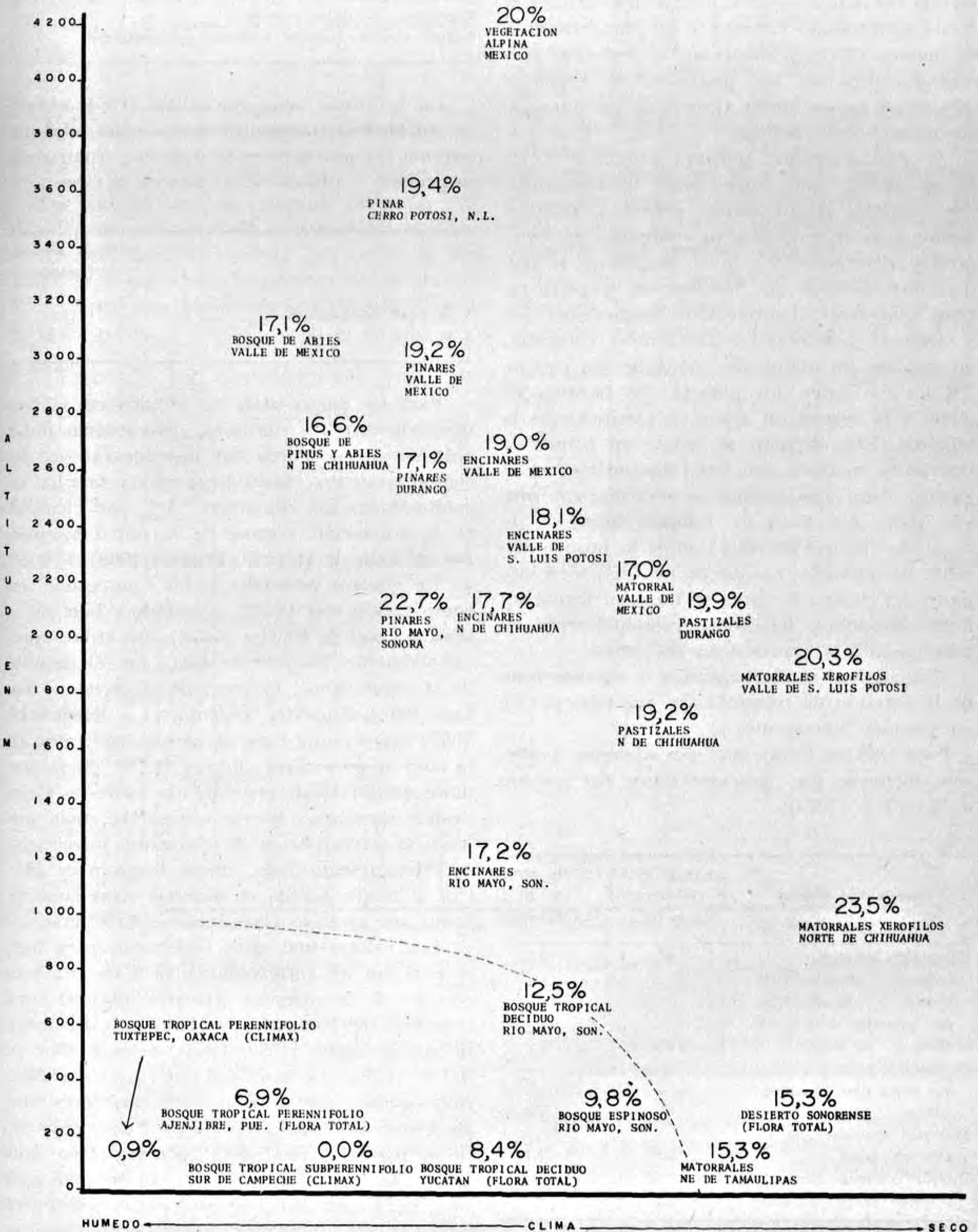


Fig. 2. Participación de la familia Compositae en los diferentes tipos de vegetación de México, calculada a nivel de género y expresada en forma de porciento (tomando como referencia la totalidad de géneros de fanerógamas).

pino y de encino los favorecen particularmente. Los valores mínimos (0.0 y 0.9%) corresponden al bosque tropical clímax en Campeche y en la región de Tuxtepec (Oaxaca), respectivamente; los máximos, al matorral desértico en el N de Chihuahua (23.5%) y al pinar en el S de Sonora (22.7%). Asimismo, se registran porcentajes altos en los pastizales de Durango (19.9%) y en las zonas alpinas de los altos picos montañosos (20.0%).

Si arbitrariamente quisiera adoptarse el valor de 12.5% como límite entre las comunidades vegetales relativamente pobres y relativamente ricas en cuanto a su contenido de Compositae, determinado a nivel de género, se tendría para México que los bosques tropical perennifolio, tropical subdeciduo, tropical deciduo y espinoso, pertenecen a la primera categoría; en cambio, los matorrales xerófilos, los pastizales, los encinares, los pinares, los bosques de *Abies* y la vegetación alpina se clasifican en la segunda. Esta división se señala en forma de una curva marcada con línea discontinua en el cuadro. Infortunadamente no se cuenta con ningún dato relativo a los bosques húmedos de montaña (bosque deciduo templado, bosque mesófilo de montaña, bosque de neblina) y en esta parte del cuadro la curva se trazó en forma un tanto hipotética, basándose principalmente en observaciones y experiencias del autor.

Un análisis similar aplicado a algunas fases de la sucesión de comunidades vegetales parece ser también interesante.

Para el S de Campeche, por ejemplo, pudieron obtenerse los siguientes datos del trabajo de Lundell (1934):

Comunidad vegetal	Total de géneros enumerados en la lista	% de géneros de Compositae
Vegetación arvense	25	28.0
"Acahuales" (lugares cultivados y abandonados por periodos de 8 a 15 años)	112	10.7
Vegetación ruderal, junto con otras plantas antropófilas	87	9.2
Matorral secundario de 17 años de edad	99	5.1
Bosque clímax (bosque tropical subperennifolio)	32	0.0

Una situación similar se presenta en la región de Tuxtepec (Oax.), donde de acuerdo con el estudio de Gómez Pompa, González Pallares y Sousa (1964), la participación de Compositae en la vegetación es como sigue:

Vegetación secundaria joven	7.2%
Vegetación secundaria vieja	0.0%
Bosque clímax (bosque tropical perennifolio)	0.9%

En la misma zona, Sarukhán (1964) examinó, en un experimento de denudación total del terreno, los procesos de la sucesión. Analizando su primera y última observaciones se tiene:

	% de géneros de Compositae
A la edad de 2 meses	11.1
A la edad de 22 meses	8.3

Para las partes altas de México no se han realizado estudios similares, pero existen datos aislados que permiten dar una idea acerca del comportamiento cuantitativo de la familia en comunidades no climácicas. Así, por ejemplo, en la vegetación arvense de la mitad meridional del Valle de México (Villegas, 1969) el 20.7% de los géneros pertenece a las Compositae, en comparación con 17.7%, calculado a base de la flora general de Reiche (1926), que cubre aproximadamente la misma área. En el estudio de la vegetación a lo largo de la carretera San Luis Potosí-Rioverde (Rzedowski y Rzedowski, 1957) aparece una lista de plantas ruderales, en la cual el porcentaje alcanza 33.7%. Es importante señalar a este respecto que entre las Compositae mexicanas que se comportan como malezas, la participación de elementos adventicios es relativamente baja, desde luego muy inferior a lo que sucede en algunas otras familias, como por ejemplo Gramineae o Cruciferae.

Los valores más altos registrados para todo el país son los correspondientes a los primeros estadios de la sucesión primaria sobre el cono cinerítico del Paricutín en Michoacán. De acuerdo con Beaman (1960, 1961), a los 6 años de haber cesado la actividad volcánica, la flora fanerogámica constaba de 7 géneros, de los cuales 4 eran Compositae (57.1%); 2 años más tarde ya había un total de 15 géneros colonizadores, y entre ellos 8 (53.3%) pertenecían a la familia en cuestión. Por otra parte, sin embargo, en la sucesión primaria sobre lavas volcánicas, la proporción de Compositae es mucho menos importante, pues las partes bajas del Pedregal, cerca de la ciudad de México, donde la vege-

tación se encuentra en un estado sucesional avanzado (Rzedowski, 1954) el porcentaje es de 17.0, y en las secciones más recientes de una corriente de lava basáltica en la Sierra de Chichinautzin, (Morelos), cuya vegetación fue estudiada por Espinosa (1962), sólo se alcanza 12.2%.

Distribución diferencial de tribus de Compositae

De acuerdo con un cómputo realizado por el autor, del territorio de la República Mexicana y zonas inmediatamente adyacentes a sus fronteras se conocen 316 géneros de la familia Compositae, distribuidos de la siguiente manera entre 12 tribus:

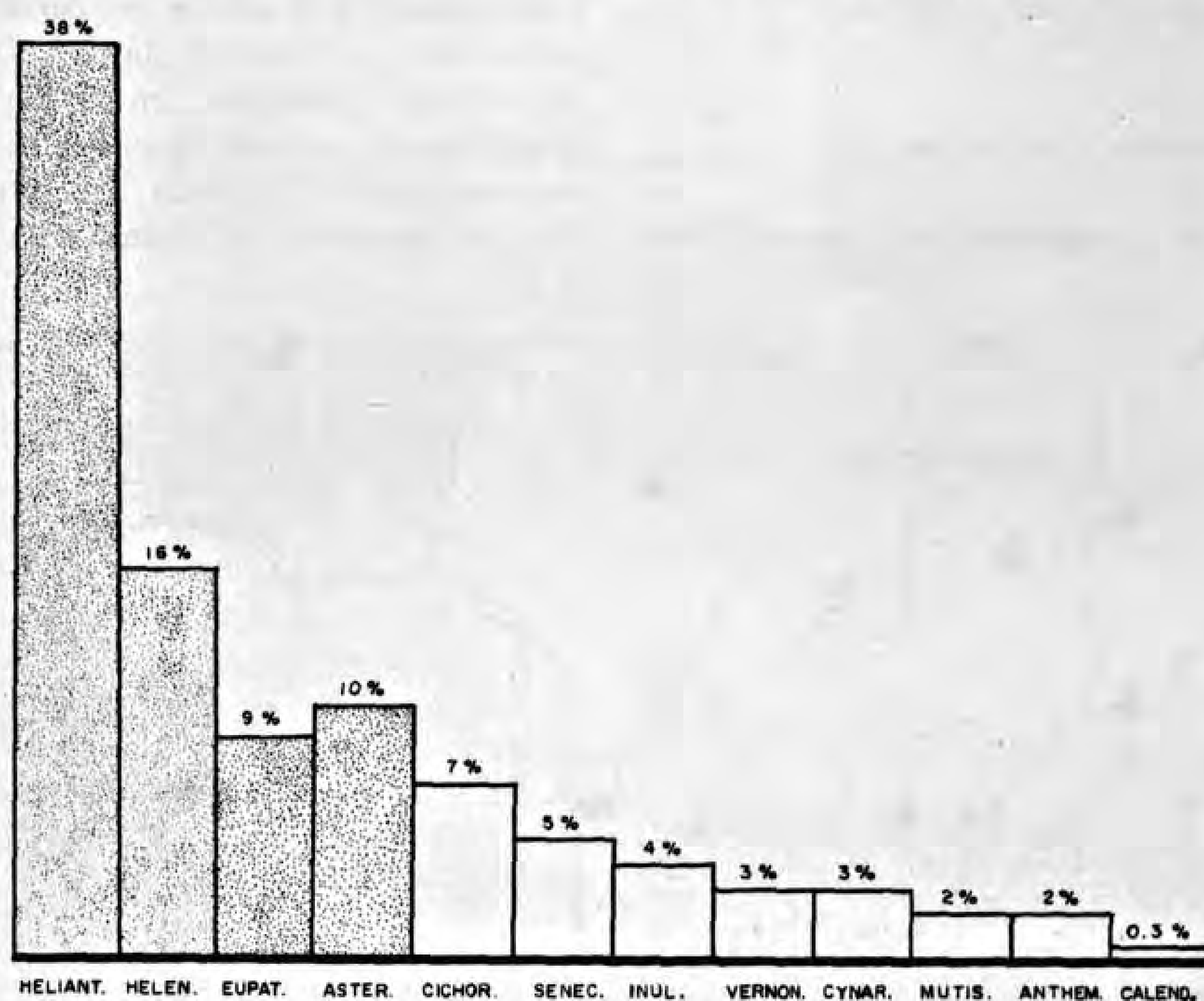


Fig. 3. Participación de las diferentes tribus de la familia Compositae en la flora de México, calculada a nivel de género.

De la gráfica queda evidente la preponderancia de las Heliantheae. Son abundantes asimismo las Helenieae, Astereae y Eupatorieae, lo cual le imprime al conjunto de las Compositae mexicanas un matiz fuertemente americano. Las demás tribus tienen una importancia cuantitativa secundaria, pues en general son grupos cuyos centros principales de diversificación se encuentran en otras partes del mundo. Por tal razón, el análisis que a continuación se realiza se restringe a las 4 tribus antes mencionadas; su presentación gráfica se hará mediante "espectros" de cuatro columnas, de las cuales

la primera corresponde a la tribu Heliantheae;
la segunda a la tribu Helenieae;
la tercera a la tribu Eupatorieae, y
la cuarta a la tribu Astereae,

de la misma manera como en la fig. 3 se suceden en la parte sombreada.

La fig. 4 representa la distribución diferencial de las 4 tribus en México, basada en un muestreo realizado en 17 regiones, para las cuales existen floras o listas florísticas. Como en el caso de la fig. 1, se proporcionaron adicionalmente datos similares para zonas vecinas.

Las siguientes tendencias generales pueden observarse en el mapa:

a) Las Heliantheae, dominantes en todo el territorio estudiado, aumentan su importancia relativa (aunque no necesariamente la absoluta) de N a S;

b) Las Helenieae aumentan su importancia de E a W y de SE a NW;

c) Las Astereae aumentan su importancia de S a N.

En la fig. 5 se ilustra un análisis similar efectuado a nivel de tipos de vegetación y con presentación gráfica análoga a la de la fig. 2. En este cuadro los "espectros" pueden agrupar-

se por sus características en los siguientes cuatro conjuntos, cuyos límites se marcan con líneas interrumpidas:

1. El que corresponde a zonas de clima caliente y húmedo a semiseco, con preponderancia absoluta de Heliantheae y escasa participación de las demás tribus;
2. El que corresponde a zonas de clima seco, donde Helenieae y Astereae son casi tan importantes como Heliantheae;
3. El que corresponde a zonas de clima templado, no muy seco, con buen desarrollo general de Eupatorieae y Astereae;
4. El que corresponde al clima frío, de áreas situadas más arriba de 3 000 m de altitud: son aparentemente los únicos habitats en donde no pravelacen las Heliantheae y, en cambio, las Eupatorieae alcanzan su máxima importancia relativa.

Discusión y conclusiones

1. La familia Compositae está más diversificada y mejor representada en el norte y en el centro de la República Mexicana que en el sur y sureste de su territorio. Esta diferencia está ligada, sobre todo, con factores ecológicos, pues el clima húmedo y caliente es el menos favorable para este grupo de plantas, que en cambio alcanza su máxima representación en sitios secos y en lugares más frescos de las regiones montañosas. Tal distribución en México confirma en términos generales lo encontrado por Bentham (1873: 484) para el Globo entero, aunque cabe enfatizar que en este país, además de los matorrales xerófilos y de los pastizales, también los bosques de *Pinus,* de *Abies* y de *Quercus* ofrecen nichos muy ricos en miembros de esta familia.

2. En general el disturbio crea condiciones más favorables para la existencia de muchas Compositae. Tal efecto es particularmente espectacular en zonas de bosques densos de climas cálidos y húmedos, en donde la comunidad clímax puede carecer en absoluto de estas plantas; en cambio, algunas asociaciones secundarias las contienen en abundancia. En las partes

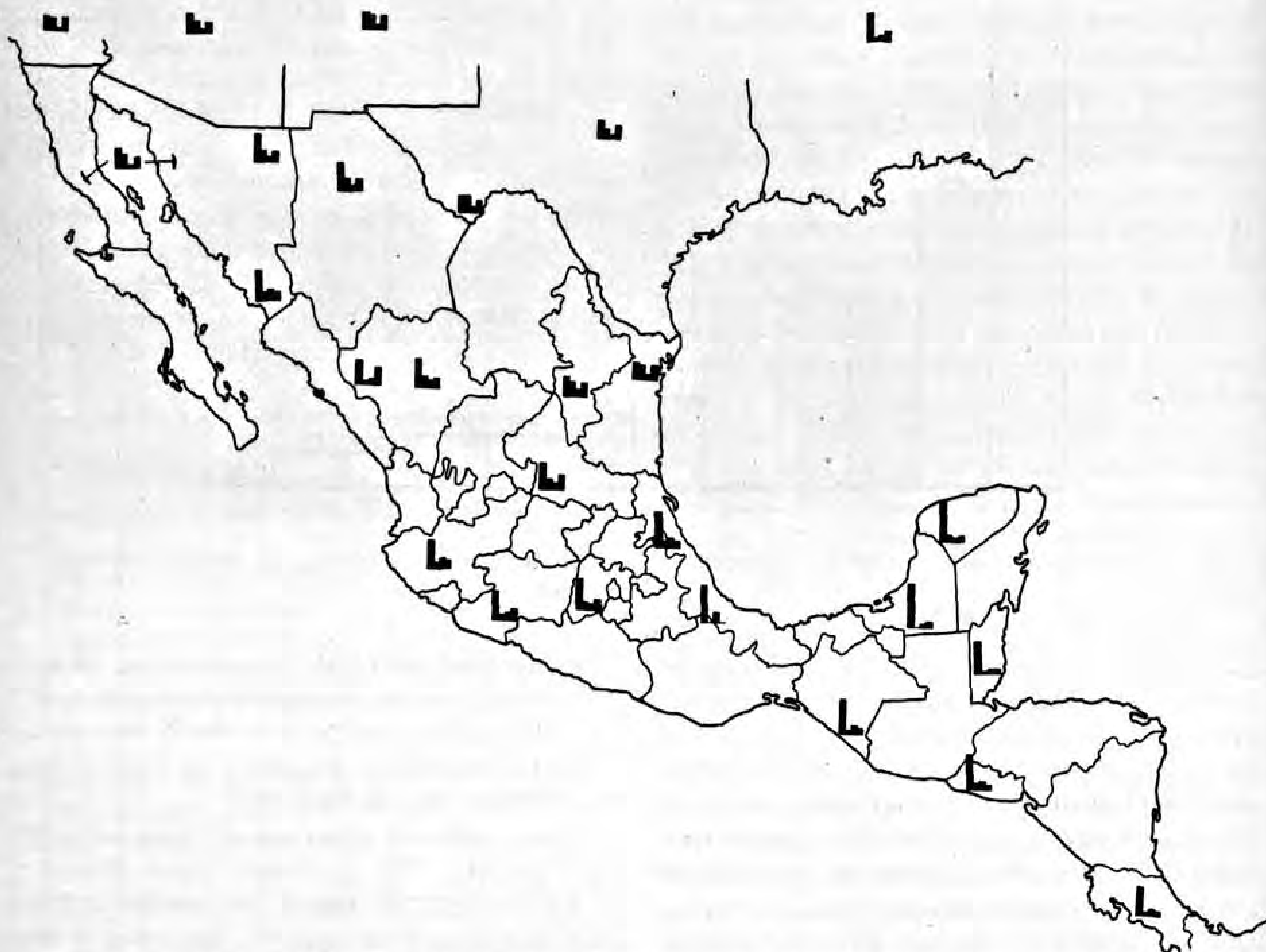


Fig. 4. Participación diferencial de 4 tribus (Heliantheae, Helenieae, Eupatorieae, Astereae) de la familia Compositae en la flora de diferentes regiones de México y de zonas adyacentes, calculada a nivel de género.

más altas del país y en las zonas áridas, donde los representantes de la familia son frecuentes también en bosques y matorrales poco o nada perturbados, las diferencias no suelen ser tan grandes, aunque algunas comunidades ruderales y ciertas fases de sucesión primaria sobre ceni-

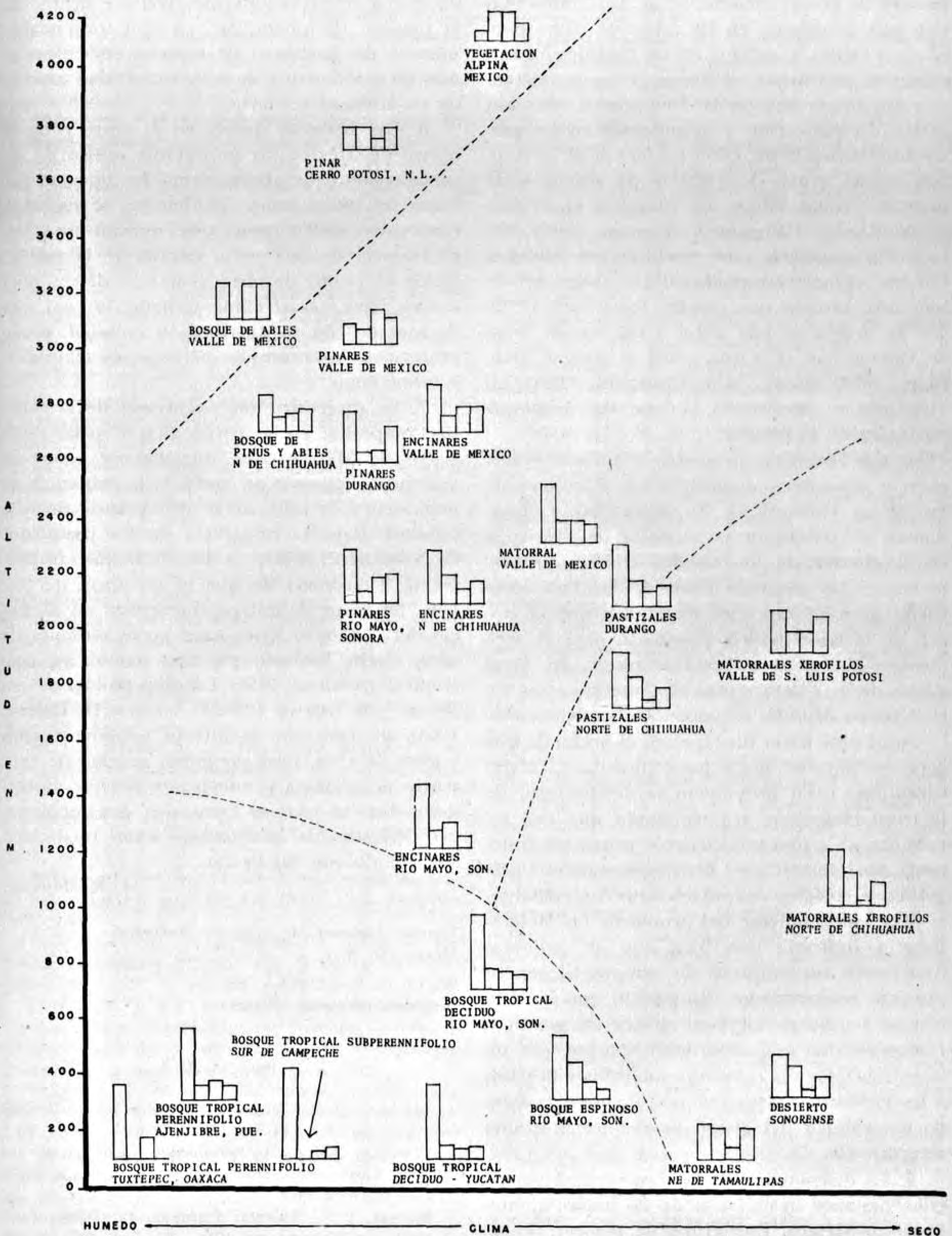


Fig. 5. Participación diferencial de 4 tribus (Heliantheae, Helenieae, Eupatorieae, Astereae) de la familia Compositae en diferentes tipos de vegetación de México, calculada a nivel de género.

zas volcánicas pueden alcanzar porcentajes muy elevados de géneros de Compositae.

3. En México, al igual que en la mayor parte del continente americano, las Heliantheae forman el grupo dominante de la familia. En este país prevalecen en las zonas de clima templado y cálido, y aunque en las regiones bajas y calientes constituyen el único grupo cuantitativamente importante de las Compositae, alcanzan mayor diversificación y abundancia en las partes montañosas entre 1 000 y 2 000 m de altitud. Son escasas a más de 3 000 m de altitud y de manera análoga faltan por completo en el norte de Alaska (Wiggins y Thomas, 1962). De estas circunstancias cabe establecer su afinidad por las regiones templado-cálidas, tropicales de montaña, mismas que pueden haber sido el lugar de origen de esta tribu y tal vez de todas las Compositae, si es que, como se sugiere (Bentham, 1873; Bessey, 1915; Cronquist, 1955), las Heliantheae constituyen la base del árbol genealógico de la familia.

4. Las Helenieae presentan afinidades ecológicas y geográficas marcadamente diferentes de las de las Heliantheae. Su diversidad y abundancia se concentran en el norte de México y en el suroeste de los Estados Unidos, precisamente en las zonas de clima árido. Tan acentuado se manifiesta este fenómeno, que el origen de la tribu podría postularse para el área mencionada, pues su representación en otras partes de la Tierra, tanto en América como en el Antiguo Mundo, es poco significativa.

Aquí cabe hacer hincapié en el hecho de que algunos autores modernos (Leonhart, 1949: Cronquist, 1955) propugnan la desaparición de la tribu Helenieae, argumentando que ésta representa un grupo polifilético y proponen fusionarla con Heliantheae. El comportamiento geográfico y ecológico de las Helenieae, sin embargo, es muy independiente del propio de las Heliantheae e indicaría más bien que las primeras constituyen un conjunto de géneros filogenéticamente emparentados. Es posible que las Helenieae requieran algunos ajustes taxonómicos fundamentales; es posible asimismo que por razones morfológicas convenga subordinar la tribu a las Heliantheae, pero el postulado de la falta de naturalidad del grupo puede necesitar una reapreciación.

5. La distribución de las Eupatorieae parece estar bastante ligada a la de las zonas montañosas en México. Este grupo de plantas, de ascendencia francamente americana (Bentham, 1873: 400-401), tiene dos centros principales de diversificación: uno en las montañas de México y otro en las montañas del Brasil; curiosamente no está muy bien representado en los Andes. Aunque tal vez se trata de una de las tribus de origen relativamente más reciente dentro de la familia (Bentham, *loc. cit.*), el considerable número de géneros y de especies endémicas es más bien indicativo de una antigüedad avanzada en la época terciaria.

6. Las Astereae tienen en el norte y en el centro de México un importante centro de diversificación, que abarca tanto las zonas áridas como las montañosas. Igualmente, se registran numerosos endemismos, que indican una larga historia de esta tribu dentro de la región. Desde el punto de vista ecológico tienen muy escasas ligas con el clima caliente, lo cual está de acuerdo con su distribución mundial, preferentemente concentrada en regiones templadas y montañosas.

7. La diversidad tan acentuada de la familia Compositae en las partes altas y en las zonas áridas de México debe interpretarse como un argumento vigoroso en favor de la existencia de montañas y de tales zonas áridas desde tiempos remotos. Bajo la influencia de los postulados de Schuchert (1935) se ha difundido ampliamente la creencia de que el territorio de este país, desde su definitiva emergencia en el inicio del Terciario hasta hace pocos millones de años, estaba formado por una llanura de tipo tropical (Axelrod, 1958). Estudios geológicos modernos (De Cserna, 1958; Guzmán y De Cserna, 1963), sin embargo, modifican totalmente estos puntos de vista, pues presentan pruebas de existencia de amplios y numerosos macizos montañosos durante todo el Cenozoico. Las conclusiones derivadas de este trabajo están totalmente de acuerdo con tal hecho.

J. Rzedowski,

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas,
México, D. F.

Becario de la C.O.F.A.A. del
Instituto Politécnico Nacional

Bibliografía

Axelrod, D. I., Evolution of the Madro-Tertiary Geoflora, *Bot. Rev.* 24, 433-509, (1950).

*Beaman, J. H., A Preliminary Checklist of the Vascular Alpine Flora of Mexico and Guatemala. 6 pp. (mimeografiado) 1959.

Beaman, J. H., Vascular Plants on the Cinder Cone of Paricutin Volcano in 1958. *Rhodora* 62, 175-186, (1960).

Beaman, J. H., Vascular Plants on the Cinder Cone

of Paricutin Volcano in 1960. *Rhodora* **63**, 340-344, (1961).

*Beaman, J. H. y J. W. Andresen. The Vegetation, Floristics and Phytogeography of the Summit of Cerro Potosi, Mexico. *Amer. Midl. Natur.* **75**, 1-33, (1966).

Bentham, G., Notes on the Classification, History and Geographical Distribution of the Compositae. *Journ. Linn. Soc. London* **13**, 335-577, (1873).

Bessey, C., The Phylogenetic Taxonomy of Flowering Plants. *Ann. Mo. Bot. Gard.* **2**, 109-164, (1915).

*Bravo, H. y D. Ramírez Cantú, Observaciones florísticas y geobotánicas en la Mesa de San Diego y en su declive oriental hacia la cuenca del río Cazones. *An. Inst. Biol. Univ. Nacl. Autón. Méx.* **22**, 397-434, (1951).

*Calderón, S. y P. C. Standley, Lista preliminar de plantas de El Salvador. 2a. ed., 449 pp. Edic. Cult. Univ. El Salvador, San Salvador, 1944.

Cronquist, A., Phylogeny and Taxonomy of the Compositae. *Amer. Midl. Natur.* **53**, 478-511, (1955).

*Davidson, A. y G. L. Moxley, Flora of Southern California. 452 pp. Times-Mirror Press, Los Angeles, 1923.

De Candolle, A. P., Statistique de la famille des Composées. Mém. No. 10, 15 pp. *In* Collection de mémoires, París, 1838.

De Cserna, Z., Notes on the Tectonics of Southern México. *In* Habitar of Oil, pp. 523-532. Amer. Assoc. Petr. Geol., (1958).

Espinosa Garduño, J., Vegetación de una corriente de lava de formación reciente, localizada en el declive meridional de la Sierra de Chichinautzin. *Bol. Soc. Bot. Méx.* **27**, 67-126, (1962).

*Gentry, H. S., Rio Mayo Plants. A Study of the Flora and Vegetation of the Valley of the Río Mayo, Sonora. *Carn. Inst. Wash. Publ. No. 527*. 328 pp., (1942).

*Gentry, H. S., Los pastizales de Durango. Estudio ecológico, fisiográfico y florístico. 361 pp. Edic. Inst. Mex. Rec. Nat. Renov. México, D. F., 1957.

*Gómez Pompa, A., L. Hernández Pallares y M. Sousa Sánchez, Estudio fitoecológico de la cuenca intermedia del río Papaloapan. *In* Contribuciones al estudio ecológico de las zonas cálido-húmedas de México. Inst. Nac. Invest. Forest. México, D. F. Publ. Esp. No. 3, pp. 37-90, 1964

*González Medrano, F., La vegetación del nordeste de Tamaulipas. 75 pp. Tesis Fac. Cienc. Univ. Nac. Aut. Méx., 1966.

*Gould, F. W. Texas Plants. A Checklist and Ecological Summary. 112 pp. A & M College of Texas, 1962.

Guzmán, E. J. y Z. de Cserna, Tectonic History of Mexico. In The Backbone of the Americas — Tectonic History from Pole to Pole. pp. 113-129. A symposium, Memoir No. 2. Amer. Assoc. Petr. Geol. 1963.

*Kearney, T. H. y R. H. Peebles, Arizona Flora, 1032 pp. Univ. California Press. Berkeley y Los Angeles, 1951.

*Leavenworth, W. C., A Preliminary Study of the Vegetation of the Region between Cerro Tancitaro and the rio Tepalcatepec, Michoacan, Mexico. *Amer. Midl. Natur.* **36**, 137-206, (1946).

Leonhardt, R., Phylogentisch-systematische Betrachtungen. I. Betrachtungen zur Systematik der Compositen. *Oesterr. Bot. Zeitschr.* **96**, 293-324, (1949).

*LeSueur, H., The Ecology of the Vegetation of Chihuahua, Mexico, North of the Parallel twenty-eight. 92 pp. Univ. Texas, Publ. No. 4521, 1945.

*Lundell, C. L., Preliminary sketch of the phytogeography of the Yucatan Peninsula. *Carn. Inst. Wash. Publ.* No. 436, 253-355, (1934).

*Madrigal Sánchez, X., Contribución al conocimiento de la ecología de los bosques de oyamel (*Abies religiosa*) (HBK.) (Schl. et Cham.) en el Valle de México. Inst. Nac. Invest. Forest. México, D. F. Bol. Téc. No. 18. 94 pp., 1967.

*Marroquín, J. S., Datos botánicos de los cañones orientales de la Sierra de Anáhuac, al sur de Monterrey, N. L., México. Cuads. Inst. Invs. Ciens. Univ. N. L. Méx. No. 14. 79 pp., 1968.

*Matuda, E., A Contribution to our Knowledge of the Wild and Cultivated Flora of Chiapas. I. Districts of Soconusco and Mariscal. *Amer. Midl. Natur.* **44**, 513-616, (1950).

*Matuda, E., Las Compuestas del Estado de México, 114 pp. Gob. Est. Méx. Toluca, Méx., 1958.

*Maysilles, J. H., Floral Relationships of the Pine Forest of Western Durango, México. 165 pp. Tesis. Univ. Michigan, 1959.

*McDougall, W. B. y O. E. Sperry, Plants of Big Bend National Park. 209 pp. U.S. Dept. Inter., Nat. Park Serv. Washington, D.C., 1951.

Reiche, C., Flora excursoria en el Valle Central de México. 307 pp. Talleres Gráficos de la Nación. México, D. F., 1962.

Reko, B. P., Los géneros fanerogámicos mexicanos. *Bol. Soc. Bot. Méx.* **4**, 19-45, (1946).

*Rzedowski, G. C. de, Notas sobre la flora y la vegetación del Estado de San Luis Potosí. VII. Vegetación en el Valle de San Luis Potosí. *Acta Cient. Potos.* **4**, 5-112, (1960).

*Rzedowski, J. Vegetación del Pedregal de San Angel (Distrito Federal, México). *An. Esc. Nac. Cienc. Biol. Méx.* **8**, 59-129, (1954).

Rzedowski, J. y G. C. de Rzedowski, Notas sobre la flora y la vegetación del Estado de San Luis Potosí. V. La vegetación a lo largo de la carretera San Luis Potosí-Ríoverde. *Acta Cient. Potos.* **1**, 7-68, (1957).

*Rzedowski, J. y R. McVaugh, La vegetación de Nueva Galicia. Contr. Univ. Mich. Herb. **9**, 1-123, (1966).

Sarukhán Kermez, J., Estudio sucesional de un área talada en Tuxtepec, Oax. *In* Contribuciones al estudio ecológico de las zonas cálido-húmedas de México. Inst. Nac. Invest. Forest. México, D. F. Publ. Esp. No. 3, pp. 107-172, 1964.

Schuchert, C., Historical Geology of the Antillean-Caribbean Region. 811 pp., J. Willey. Nueva York. 1935.

*Small, J. K., Manual of the Southeastern Flora. 1554 pp. Univ. North Carolina Press. Chapel Hill, 1933.

*Standley, P. C., Flora of Yucatan. *Field Mus. Nat. Hist. Bot. Ser.* **3**, 157-492. (1930).

*Standley, P. C., Flora of the Lancetilla Valley, Honduras. *Field Mus. Nat. Hist. Bot. Ser.* **10**, 1-418, (1931).

*Standley, P. C., Flora of Costa Rica. *Field Mus. Nat. Hist. Bot. Ser.* **18**, 1-1571, (1937).

*Standley, P. C., y S. J. Record, The Forest and Flora of British Honduras. *Field Mus. Nat. Hist. Bot. Ser.* **12**, 1-432, (1936).

VILLEGAS DE GANTE, M., Estudio florístico y ecológico de las plantas arvenses de la parte meridional de la Cuenca de México. 97 pp. Tesis Esc. Nac. Cienc. Biol. México, D. F. (1969).

*WHITE, S. S., The Vegetation and Flora of the Region of the rio Bavispe in Northeastern Sonora. *Lloydia* **11**, 229-302, (1948).

*WIGGINS, I. L., Flora of the Sonoran Desert. *In* Shreve, F. e I. L. WIGGINS, Vegetation and Flora of the Sonoran Desert. Stanford Univ. Press. Stanford. 2 vols., 1964.

WIGGINS, I. L. y J.H. THOMAS, A flora of the Alaskan Arctic Slope. 425 pp. Univ. Toronto Press, 1952.

*WOOTON, E. O. y P. C. Standley, Flora of New Mexico. *Contr. U.S. Nat. Herb.*, **19**, 1-794, (1915).

* Las obras marcadas con asterisco fueron utilizadas para la elaboración de las gráficas y los mapas.

Ciencia, Méx., XXVI (4-5): 123-132, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

UNA NUEVA ESPECIE DE CORALLINACEA: *JANIA HUERTAE* (Rhodoph., Florid.)

RESUMEN

Se describe la especie nueva *Jania huertae* (Rhodophyta, Corallinacea) con localidad tipo, al SE de la Isla Pelícanos, Bahía Kino, Estado de Sonora, México. *Jania huertae* presenta dicotomías, tricotomías y policotomías. Además tiene unas ramas flageliformes, carácter que la hace diferente de las demás especies. Se hace notar que el material tipo es de la costa del Pacífico, mientras que el material adicional corresponde al Golfo de México, lo que hace pensar que *Jania huertae* es de clima tropical y con una distribución muy amplia.

SUMMARY

The new species *Jania huertae* is described. Type found SE of the island Pelícanos, Bahía Kino, State of Sonora in Mexico. *Jania huertae* shows dicotomy, tricotomy and policotomy; it also shows flagelliform branches, a charasteristic which makes it different from other species. It is very important to note that this type material is from the Pacific coast, while the additional material corresponds to the Gulf of Mexico, which makes us think that *Jania huertae* belongs to a tropical climate, with a very ample distribution.

Thallis ab 1.5 ad 2 cm altis, aliis thallis plerumque internexis. Ramificatione praecipue dichotoma; per vices trichotoma et etiam polichotoma verticilata. Angulis saepe 45°, vel acutangula. Sectione cylindrica, 50 inter et 60 μ diam.; 5-7 diametris longis (240-360 μ). Plerumque tennuis ramis flagelliformis 30-40 μ in ortu usque ad 10 μ minusve in apice; 20-22 circiter segmentibus constructa.

Cistocarpis tam in ortu quam in apice locatis, 330 μ longis, 170 μ diam.

Talo pequeño de 1.5 a 2 cm de alto, crece entremezclada con otras algas formando matas. Ramificación dicotómica principalmente, en ocasiones tricotomías y policotomías de aspecto verticilar. Ángulos comúnmente de 45° o menos. Segmentos cilíndricos, de 50 a 60 μ de diámetro y de 5 a 7 veces el diámetro de largo (240 a 360 μ). Con frecuencia se presentan ramas muy delgadas flageliformes, que van desde 30 a 40 μ en la base, hasta 10 μ o menos en la punta; estas ramas llegan a tener de 20 a 22 segmentos. Cistocarpos de 330 μ de largo por 170 μ de ancho, de posición variable, a veces en la base o en la punta de las ramas.

Una de las características del género es la ramificación dicotómica. *J. subpinnata* Dawson presenta, además de la dicotomía, una ramificación secundaria pinada, carácter que no se observa en los ejemplares revisados de *J. huertae*, en los que, además de la dicotomía, se encontraron tricotomías y policotomías verticiladas, así como ramas flageliformes, carácter no mencionado en ninguna de las especies de *Jania* descritas; por otro lado, los segmentos son sumamente delgados, en comparación con los de otras especies.

TIPO: México; Estado de Sonora, Bahía Kino, SE de la Isla Pelícanos, 5-II-66 *Oscar Olguin Q.*, sin núm. (ENCB).

Material adicional empleado en la descripción: México, Estado de Yucatán, Progreso; 12-V-65; *C. Guerra* y *G. Rodríguez*, sin núm. (ENCB).

Es muy importante hacer notar que el material tipo, es de la costa del Pacífico; en cambio, el material adicional corresponde al Golfo de México. Esto nos hace pensar que *Jania huertae* es de clima tropical y con una distribución muy amplia.

El nombre de la especie se dedica a la ficóloga Laura Huerta M., como testimonio de agradecimiento por su orientación y enseñanzas.

MARÍA LUISA CHÁVEZ B.

Lab. de Ficología
Departamento de Botánica
Escuela Nacional de Ciencias
Biológicas, I.P.N., México, D. F.

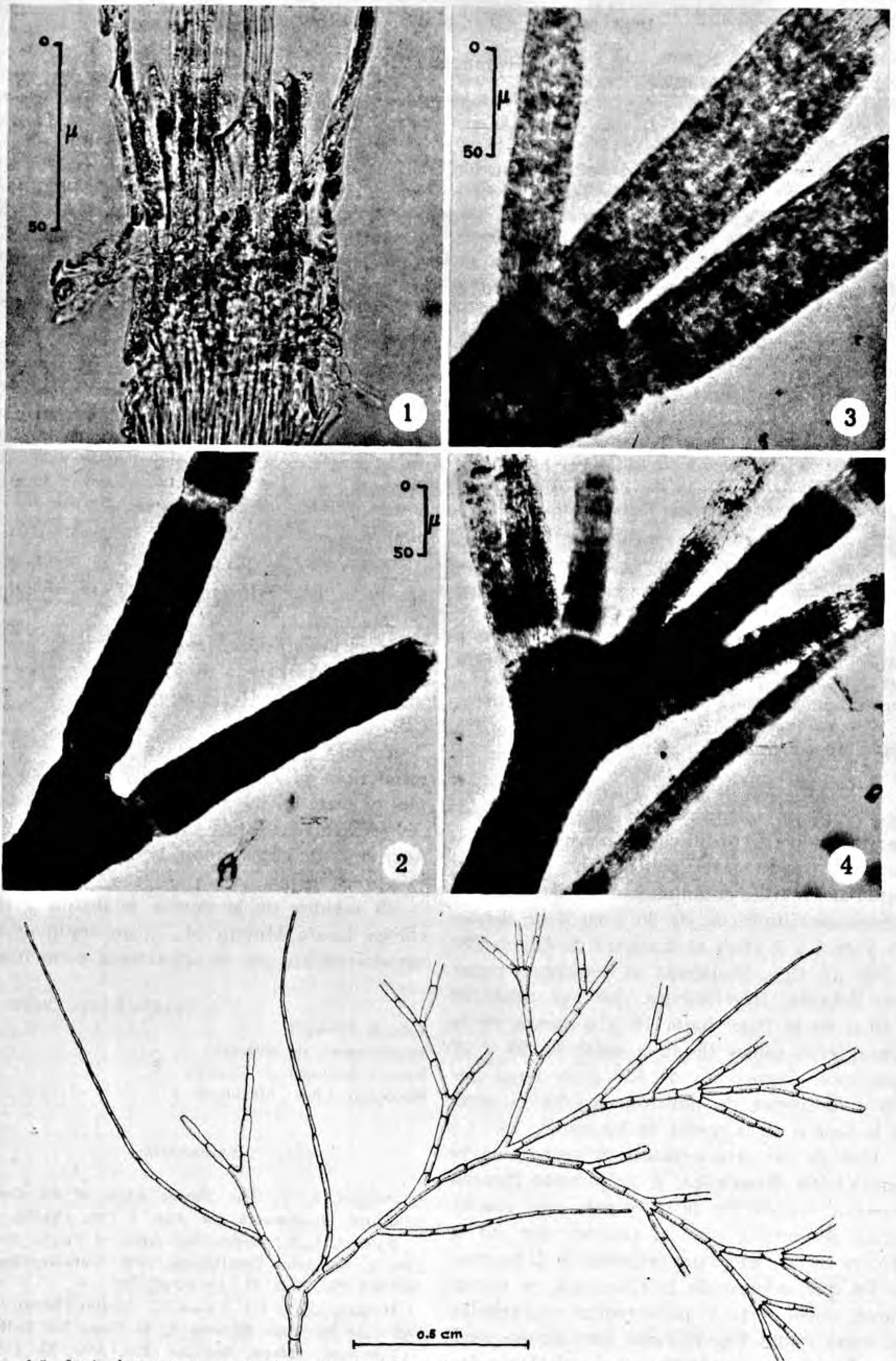
BIBLIOGRAFÍA

DAWSON, E. Y., The Marine Algae of the Gulf of California. *A. Hancock Pac. Exp.* 3 (10): 189-358, 1944.

DAWSON, E. Y., Marine Red Algae of Pacific Mexico, Part 1. Bangiales Corallinacae subf. Corallinoidea. *A. Hancock Pac. Exp.* 17 (1): 1-240, 1952.

HUERTA, M., L. y J. TIRADO L., Estudio Florístico-Ecológico de las Algas Marinas de la Costa del Golfo de Tehuantepec, México. *Bol. Soc. Bot. Méx.* 31: 115-137, 2 tablas, 1 mapa.

TAYLOR, W. R., Pacif Marine Algae of the Allan Hancock Expeditions to the Galapagos Islands. *A. Hancock Pac. Exp.* 12: 1-528, 1945.



Figs. 1-5. *Jania huertae* n. sp. 1, Corte de genícula e intergenícula (decalcificada); 2, dicotomía típica (rama no decalcificada); 3, aspecto de una tricotomía (decalcificada); 4, un verticilo y parte de una rama flageliforme (decalcificados); 5, aspecto general de una planta.

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 133-134, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

HALLAZGO DE UN NUEVO *AUSTROLIMNIUS* EN GUERRERO, MEXICO (Col., Elmidae)

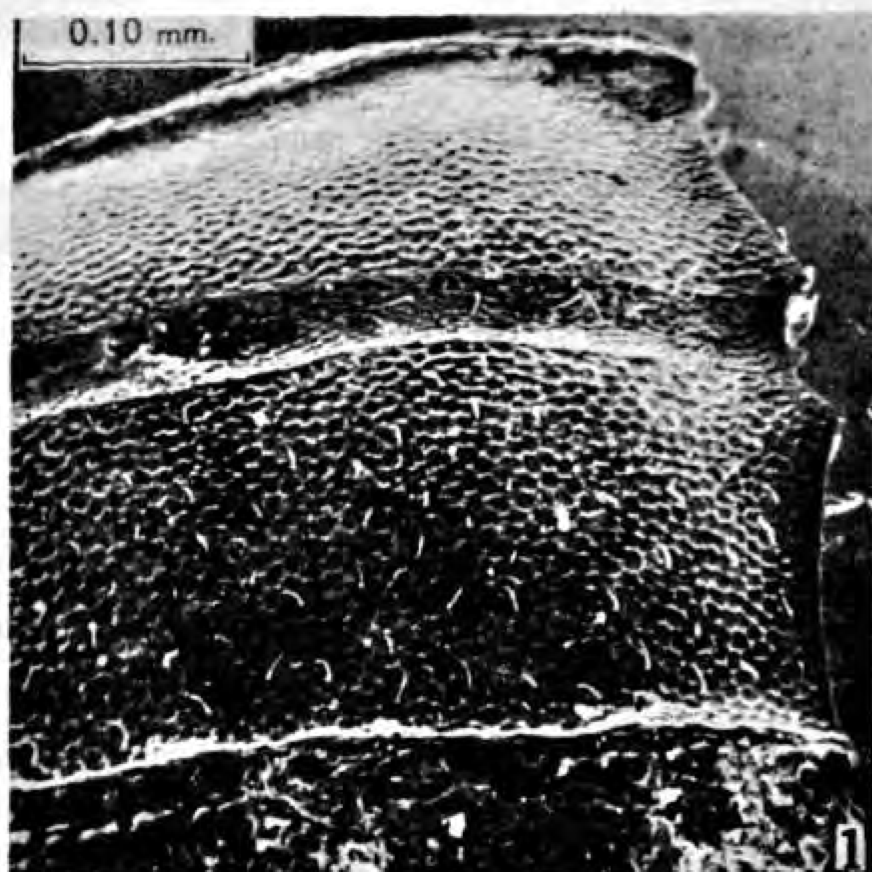
RESUMEN

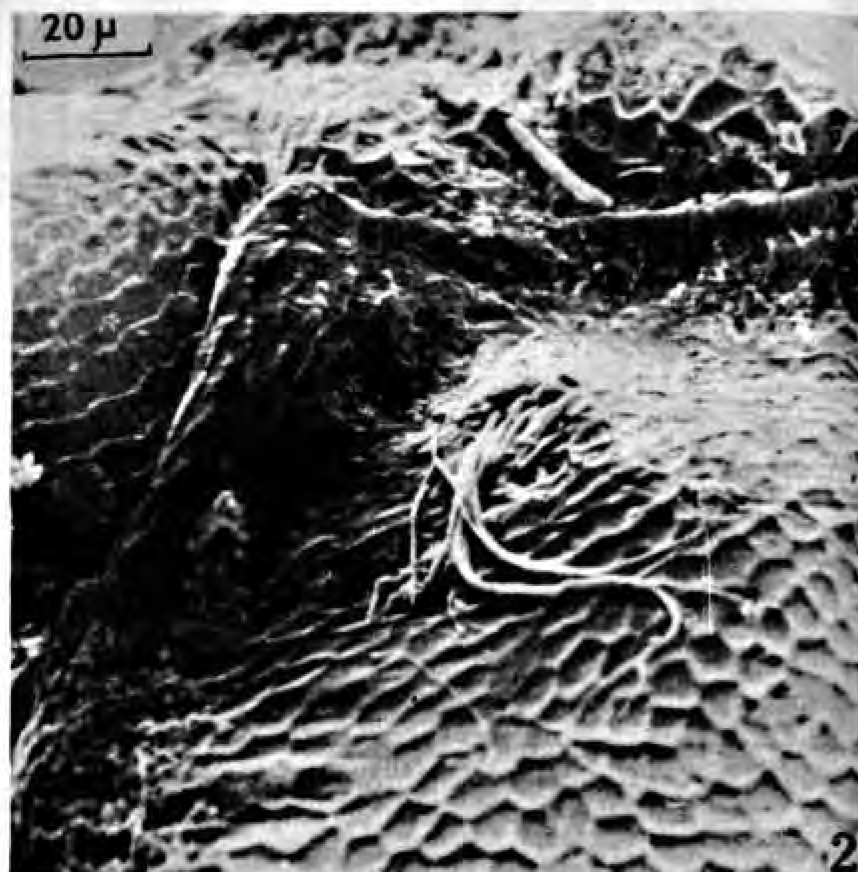
El género *Austrolimnius* tiene gran interés zoogeográfico, ya que se encuentra limitado a Australasia y la parte sur del continente americano. Por esta razón es comúnmente citado, junto con otros grupos de plantas y animales, como evidencia de contactos antiguos entre Australia y la Antártica. Pero *Austrolimnius* proporciona una mayor evidencia de estas conexiones que otros grupos de plantas y animales, debido a sus estrictos requerimientos ecológicos, que hacen altamente improbable la dispersión accidental de cualquier magnitud. Así, no se conoce ninguna especie de la familia Elmidae que haya cruzado una barrera oceánica. El método de respiración del adulto lo restringe a ríos y bordes de grandes lagos en los cuales la presión del oxígeno es mantenida a un nivel constantemente alto. La larva está también limitada al agua dulce. El autor ha publicado revisiones anteriores tanto de las especies americanas como australianas de *Austrolimnius*, el mayor género de Elmidae en Australia, pero que únicamente comprende 10 especies en Centro y Sud América; de éstas, 2 eran conocidas de México, ahora aumentadas a 3 con la nueva especie que aquí se describe, procedente de un río cercano a Acapulco, Estado de Guerrero.

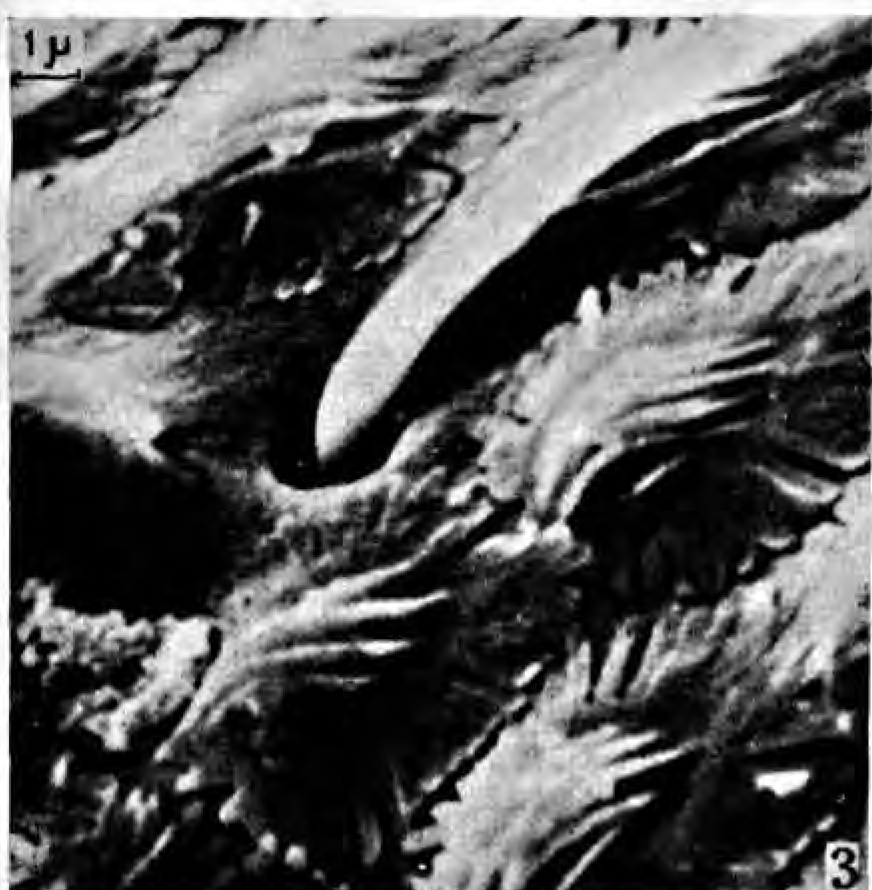
The genus *Austrolimnius* is of particular interest to zoogeographers because the species are confined to Australasia and the southern part of the American continent. Thus, in common with many other groups of animals and plants, it may be cited as evidence of former land connections between Australia and Antarctica. But *Austrolimnius* provides somewhat better evidence for such connections than many other groups of animals and plants because the rather stringent environmental requirements of the species would seem to preclude accidental dispersals of any magnitude. Indeed, no species of the family Elmidae is known to have crossed an ocean barrier. The adults of *Austrolimnius*, like those of most Elmidae, breathe by means of the kind of physical gill known as a plastron. This method of respiration restricts them to environments –rivers and the littoral of large lakes– in which the oxygen pressure is maintained at a constantly high level. The larvae are confined to fresh water, and they breathe by means of anal tracheal gills that are retractile.

Revisions have previously been published of both the American (Hinton, 1941) and the Australian (Hinton, 1965) species of *Austrolimnius*. *Austrolimnius* is the largest genus of Elmidae in Australia, and no less than 52 species have been described from that continent. Only 10 species have so far been described from South and Central America. Of these, only two are known from Mexico, and the new species now described makes the third. In a recent study of the groups within the genus (Hinton, 1968), 11 subgenera have been recognized. Of these subgenera, only *Telmatelmis* includes both Australian and American species. The three Mexican species of the subgenus *Telmatelmis* may be distinguished as follows:

1. Elytra with third interval from suture everywhere flat. Male with fifth abdominal sternite strongly narrowed and produced at apex; without a carina or tooth on inner side of hind tibia; median lobe of genitalia much shorter than parameres. Guatemala, Mexico.......... .... *A. (Telmatelmis) formosus* (Sharp)
   Elytra with third interval from suture strongly carinate near base. Male with apex of fifth abdominal sternite not noticeably narrowed near apex; with a carina or carina-like tooth on inner side of hind tibia at apical two-fifths; genitalia with median lobe longer than parameres and projecting beyond the apices of the parameres (Fig. 6) 2
2. Pronotum with median longitudinal sulcus only about three-fourths as wide on apical fourth as on basal half; surface (Fig. 1) everywhere confluently punctate. Elytra with distance between first and second lateral carinae distinctly less than twice that between second carina and upper margin of epipleura; surface confluently punctate everywhere except on apical third where the punctures of the first three intervals are sometimes separated by about their diameters. Male with a slender tuft of golden hairs on the prosternum behind the base of the prosternal process and a similar tuft on the side of the metasternal disk (Fig. 2) behind the middle coxa; hind trochanter without teeth on posterior margin; middle tibia not abruptly thickened at apical fourth and without a distinct row of short teeth on inner side; segments two to four of front tarsi without long, erect hairs on ventral surface. Mexico...... .... *A. (Telmatelmis) halffteri*, n. sp.
   Pronotum with median longitudinal sulcus hardly noticeably narrowed anteriorly; surface with punctures of basal discal area often separated from each other by one or two of their diameters. Elytra with distance between first and second lateral carinae at least twice that between second carina and upper margin of epipleura;















Micrographs of *Austrolimnius (Telmatelmis) halffteri* n. sp., taken with a scanning electron microscope made by Cambridge Instrument Co. Fig. 1. Pronotum to show the microsculpture of the surface and the shape of the median sulcus. Fig. 2. Ventral view of left side of metasternum of the male to show the group of long secondary sexual setae. Fig. 3. Scale-like plastron setae near the base of the outer face of the hind femur. Fig. 4. Plastron setae of hind margin of third abdominal sternite. Fig. 5. Plastron setae of third abdominal sternite. Fig. 6. Dorsal view of apex of male genitalia. Fig. 7. Setae near apex of left paramere of male genitalia.

surface with punctures of discal intervals often separated from each other by three to four of their diameters. Male without a tuft of long, golden hairs on the side of the prosternum or on the side of the metasternal disk; hind trochanter with a row of stout teeth on posterior margin; middle tibia with inner apical fourth somewhat abruptly thickened and with a row of short teeth; segments two to four of front tarsi with long and erect golden hairs on ventral surface. Panama, Mexico .... *A. (Telmatelmis) sulcicollis* (Sharp)

Austrolimnius (Telmatelmis) halffteri n. sp.

Male: Length, 1.3 mm; breadth, 0.60 mm. Body dark reddish brown with antennae and legs paler and more yellowish. *Head* with eyes 8-9 facets long and 5 facets wide. *Pronotum* at basal two-fifths broader than long (0.50:0.45 mm) and base broader than apex (0.47:0.27 mm). Median longitudinal sulcus deep and slightly narrower than scutellum; on apical fourth the sulcus is dinstinctly shallower and only about three-fourths as wide as on basal half. Surface everywhere confluently punctate with very fine, flat-bottomed punctures 4-6 μ wide (Fig. 1). *Elytra* widened behind base but not as strongly so as in most species of *Telmatelmis*. Apices conjointly and broadly rounded, nearly truncate. Third interval strongly carinate near base. Elytra at middle with strip of plastron between dorsal row of epipleural granules and upper margin of epipleura less than half as wide as interval between first and second lateral carina and epipleura; interval between first and second lateral carinae distinctly less than twice as wide as interval between second carina and epipleura. Basal half of disk with striae not or only very lightly impressed; punctures of sutural stria one-third to one-half as broad as sutural interval. Surface everywhere confluently punctate like pronotum but on apical third punctures of first three intervals are sometimes separated by as much as their diameters. *Hypomera* with posterior plastron-free belt about as wide as front tibia. *Prosternum* with anterior strip of plastron setae not extending to sublateral carina. On side above base of process with a small pit out of which arises a tuft of long, slender, recumbent, golden hairs. *Metasternum* with median longitudinal line distinct and complete. Disk on anterior side (Fig. 2) with a slender tuft of long golden hairs. Surface of disk with confluent, flat-bottomed punctures (Fig. 2). *Abdomen* with discal carinae of first sternite very indistinct. Plastron present on sides of sternites but fifth sternite with only a basal patch of plastron hairs. *Legs* with plastron of femora absent only on extreme apices. Hind tibia with a tooth-like carina on inner side at about apical two-fifths.

Female: Externally similar to male except as follows: 1) prosternum without a tuft of hairs on side; 2) metasternal disk without a tuft of hairs on anterior side; and 3) the hind tibia without a carina or tooth on the inner side.

Type: Male. Acapulquillo River near Acapulco, Guerrero, October 1967; deposited in the British Museum (N. H.).

Paratypes: One male and three females with same data as type.

This new species is named after Dr. Gonzalo Halffter. The specimens were collected by myself and my brother (J. C. Hinton). In the same stretch of river, together with the new species, we collected one specimen of *A. sulcicollis* and 12 of *A. formosus*, which are the only other species of the genus known from Mexico. Illustrations of the male genitalia of *A. sulcicollis* and *A. formosus* have been previously published (Hinton, 1940).

H. E. Hinton

Departamento de Zoología,
Universidad de Bristol, Inglaterra.

Bibliography

Hinton, H. E., A monographic revision of the Mexican water beetles of the family Elmidae, *Novit. Zool.* **42**, 217-396, (1940).

Hinton, H. E., A synopsis of the American species of *Austrolimnius* Carter & Zeck (Col., Elmidae), *Ent. mon. Mag.* **77**, 156-163, (1941).

Hinton, H. E., A revision of the Australian species of *Austolimnius* (Coleoptera: Elmidae), *Austr. J. Zool.* **13**, 97-172, (1965).

Hinton, H. E., The subgenera of *Austrolimnius* (Coleoptera: Elminthidae), *Proc. R. ent. Soc. Lond.* **(B) 37**, 98-102, (1968).

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 135-137, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

SINTESIS Y ESPECTROSCOPIA DE VARIOS ASARIL-ACIDOS Y COMPUESTOS RELACIONADOS

SUMMARY

Several 2,4,5-trimethoxyphenyl derivatives were prepared. Partial hydrolysis of 2-phenyl, 4-(2',4',5'-trimethoxybenzylidene), 5(4)-oxazolone afforded 2-benzamido, 3-(2',4',5'-trimethoxyphenyl), acrylic acid, which on subsequent hydrolysis gave 2,4,5-trimethoxyphenyl pyruvic acid. Homoasaronic acid and 2,4,5-trimethoxyphenyl acetonitrile were directly prepared from the arylpyruvic acid. Condensation of asaryl acetonitrile with asaraldehyde yielded α-cyano, 2,2',4,4',5,5'-hexamethoxy stilbene. 2,4,5-Trimethoxyphenyl glyoxylic acid was prepared. 2,4,5-Trimethoxy, β-nitro styrene and asarylidene bis(nitromethane) were also synthesized, the second being to our knowledge the first example of a bis condensation product of this type. 2-Methyl, 4-(2',4',5'-trimethoxybenzylidene), 5(4)-oxazolone was obtained. Sharma *et al.*, 1964, mistakenly claimed this preparation. Esters of the above mentioned acids are also described. Nmr and ir spectral data of the compounds are recorded.

Con el fin de llevar a cabo síntesis posteriores, se estudió y efectuó la preparación de varios compuestos pertenecientes a la serie del radical asarilo (2,4,5-trimetoxifenilo).

Seguidamente se discute la síntesis del ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético. La preparación de un ácido aril-acético generalmente se hace siguiendo, en forma paralela, la secuencia: alcohol bencílico, cloruro de bencilo, cianuro de bencilo, ácido fenilacético. En el presente caso, no es posible partir del alcohol 2,4,5-trimetoxibencílico (alcohol asarílico) ya que, como se señaló en una comunicación anterior (1), es en extremo inestable en medio ácido (transformándose en 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi-difenilmetano) lo cual impide la formación del cloruro de 2,4,5-trimetoxibencilo (en medio ácido, según diferentes métodos). El ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético se obtuvo siguiendo la secuencia: aldehido asarílico (I), 2-fenil, 4-(2',4',5'-trimetoxibenciliden), 5(4)-oxazolona (II), ácido 2-benzamido, 3-(2',4',5'-trimetoxifenil), acrílico (III), ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V) y ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético (VI).

La azlactona II se obtuvo por condensación del asaraldehido con ácido hipúrico, en presencia de anhidrido acético y acetato de sodio. Presenta en el ir (pastilla de KBr) bandas en 1650 y 1795 cm^{-1} (C:N, agrupamiento O—C:N; y C:O). El primer valor es muy cercano al descrito (1660 cm^{-1}) (2) en compuestos menos sustituidos como la 2-fenil, 4-benzal, oxazolona-5 y la 2-fenil, 4-(4-hidroxibenzal), oxazolona-5. La banda de 1795 cm^{-1} cae en el margen presentado por las γ-lactonas saturadas (1760-1800 cm^{-1}) lo que podría causar confusión en un caso de diagnosis estructural; por lo tanto, la banda en 1650 cm^{-1} adquiere una importancia mayor y el par de bandas debe considerarse propio de una 5(4)-oxazolona. En efecto, la 2 metil, 4-(2',4',5'-trimetoxibenciliden), 5(4)-oxazolona, (XI), *(vide infra)*, presenta bandas en 1650 y 1760 cm^{-1}.

En el espectro de rmn de la azlactona II se encuentran singuletes en 6.48 y 7.80 ppm (hidrógenos aromáticos *meta* y *orto* en el anillo del trimetoxifenilo) y en 8.65 ppm (hidrógeno vinílico). Las señales correspondientes a los metoxilos (9 H) se localizan en 3.92, 3.98 y 4.01 ppm. Además, hay dos multipletes, cuyas integraciones respectivas son 2 H y 3 H, debidos al grupo fenilo.

La hidrólisis de esta azlactona, para obtener el ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico V, presentó dificultades especiales debido a su insolubilidad en medio acuoso alcalino. Por lo tanto, se preparó el ácido intermediario III, por hidrólisis parcial de la azlactona en medio hidro-alcohólico, empleando una técnica operatoria similar a la descrita por Lambooy (3) para la síntesis de otros compuestos afines. Este compuesto, ácido 2-benzamido, 3-(2',4',5'-trimetoxifenil), acrílico, es fácilmente soluble en medio alcalino acuoso y, por lo tanto, su hidrólisis (grupo amido) se puede llevar a cabo en solución acuosa, requiriendo menor tiempo y aumentando el rendimiento de ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V).

El compuesto IV, éster etílico del ácido 2-benzamido, 3-(2',4',5'-trimetoxifenil), acrílico, se obtuvo (además del ácido III) al efectuar la apertura del ciclo de la azlactona II empleando etanol al 70% y al 1% de hidróxido de sodio. Compárese (4 y 5).

Al producto resultante de la apertura del anillo de una azlactona (medio alcalino) le han sido conferidas dos estructuras diferentes, A y B (3, 6). La estructura real del compuesto puede elucidarse mediante su espectro de rmn. El ácido proveniente de la apertura del ciclo de la azlactona II, no es soluble en $CDCl_3$ y no se

determinó su espectro de rmn. Sin embargo, el éster etílico correspondiente es soluble y su espectro permitió asignarle la fórmula IV, y, por consiguiente, la III al ácido. Es importante recordar que, al igual que el ácido, el éster fue obtenido en medio alcalino (no por esterificación en medio ácido) siendo, por lo tanto, válida la correlación estructural entre ambos (se elimina la posibilidad de un cambio tautomérico originado por diferente medio de reacción).

El espectro de rmn del éster IV presenta las señales características del grupo $O-CH_2-CH_3$ (un triplete centrado en 1.35 ppm, 3 H, y un cuadruplete con centro en 4.33 ppm, 2 H; ambos con $J = 7$ cps) y singuletes en 6.53 y 7.05 ppm (hidrógenos *meta* y *orto* aromáticos, anillo del trimetoxifenilo). Los metoxilos dan origen a dos señales agudas, en 3.62 (1 OCH_3) y 3.88 ppm (2 OCH_3). El desplazamiento de la primera hacia campo más alto indica que un grupo metoxilo se encuentra en la región de blindaje positivo del fenilo (grupo N-benzoílo); el modelo molecular indica que probablemente es el que se encuentra en la posición 5. A partir de 7.2 ppm hay un multiplete originado por los hidrógenos restantes. El espectro no muestra la señal que correspondería al metileno existente en la fórmula derivada de B, α-(N-benzoíl) imino, β-(2,4,5-trimetoxifenil), propionato de etilo, por lo que se descartó esta estructura. En el espectro ir del éster se observan las siguientes bandas: 3260 (N-H, amida secundaria), 1720 (C:O, éster), 1660 (C:O, amida) y 1520 cm^{-1} (amida).

Es de hacer notar que en la hidrólisis del ácido III se obtiene ácido benzoico además del ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico. Se separaron haciendo la disolución selectiva (CCl_4) del ácido benzoico contenido en la mezcla obtenida al precipitar ambos ácidos con HCl. Esta separación debe hacerse antes de efectuar el siguiente paso, la oxidación de V con agua oxigenada, ya que el ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético resultante forma con el ácido benzoico un aducto 1:1, el cual es muy difícil de separar por los métodos ordinarios.

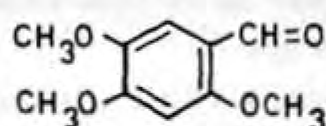
El ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V) se encuentra en forma enólica (ácido α-hidroxi, 2,4,5-trimetoxicinámico) y como dihidrato, lo cual se deduce de su espectro de rmn (en hexadeuteroacetona), que muestra un singulete en 3.45 ppm (integración 6 H: $-OH$, $-COOH$, 2 H_2O) y otro en 7.98 ppm (H vinílico). En su espectro ir se tienen bandas fuertes en 3215 y 3360 cm^{-1}, debidas a los grupos oxhidrilo del carboxilo y del enol, y en 1710 cm^{-1}, correspondiente al carbonilo del grupo ácido. El compuesto da reacción positiva con el reactivo cloruro férrico-ferricianuro potásico (enol) (7, 8).

El ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético, ácido homoasarónico, (VI), se obtuvo por reacción del ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V) con agua oxigenada en medio alcalino. El mecanismo de este tipo de reacción (que se efectúa con los α-cetoácidos, las dicetonas-1,2 y las *orto*-quinonas) ha sido indicado por Waters (9). El ácido presenta en su espectro ir (grupo carboxilo) bandas en 3440 y 3505 cm^{-1} (OH) y en 172' cm^{-1} (C:O). En rmn se observan singuletes en 3.55 ppm (2 H, grupo metileno) y en 6.47 y 6.67 ppm (1 H c/u, protones aromáticos *meta* y *orto*). En 9.17 ppm hay una señal amplia correspondiente al grupo oxhidrilo del ácido. Los metoxilos originan señales en 3.75, 3.77 y 3.83 ppm. En el éster metílico, VII, la banda de carbonilo se encuentra en 1740 cm^{-1}. Su espectro de rmn es muy similar al anterior.

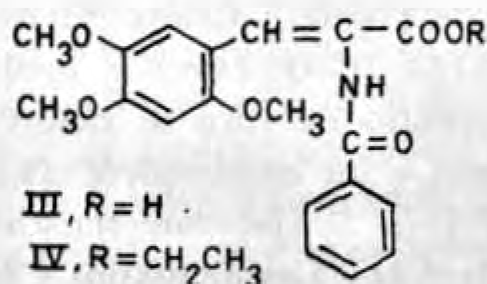
El 2,4,5-trimetoxifenil acetonitrilo (VIII) se preparó, directamente y con buen rendimiento, por reacción del ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V) con clorhidrato de hidroxilamina, en atmósfera de nitrógeno (vía el α-oximino ácido). *Cf.* (10). Al intentar preparar (por los métodos ordinarios) la oxima del ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico, se obtuvo también el nitrilo VIII, pero con bajo rendimiento. Este compuesto (cianuro de 2,4,5-trimetoxibencilo) presenta en su espectro ir una banda en 2240 cm^{-1} (CN). En rmn muestra singuletes en 3.60 ppm (2 H, grupo metileno), y en 6.53 y 6.87 ppm (protones *meta* y *orto* aromáticos). En 3.81 y 3.87 ppm aparecen los picos característicos de los grupos metoxilo.

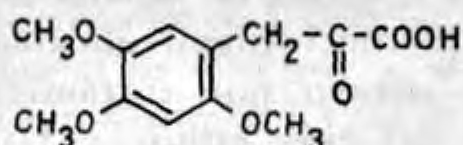
La hidrólisis del nitrilo VIII, en medio alcalino acuoso, dio el ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético (VI).

La 2,4,5-trimetoxifenil acetamida, IX, se obtuvo por hidratación del nitrilo VIII, vía la hidrólisis del imino-sulfato resultante de la adición de ácido sulfúrico sobre el triple enlace carbono-nitrógeno. En su espectro ir se tienen bandas (amida primaria) en 3155 y 3365 cm^{-1} (NH_2, tensión simétrica y asimétrica), 1680 cm^{-1} (C:O) y 1390 cm^{-1} ($-CONH_2$). En su espectro de rmn (en dimetil sulfóxido-D6) se observan picos en 3.28 ppm (metileno), 3.66, 3.72 y 3.75 ppm (metoxilos) y en 6.64 y 6.81 ppm (H aromáticos).

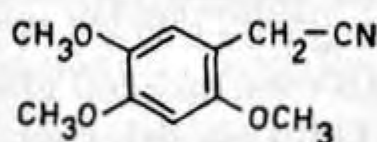


I

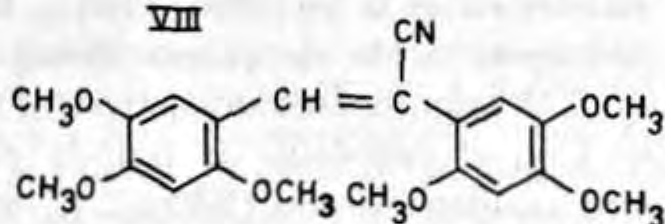




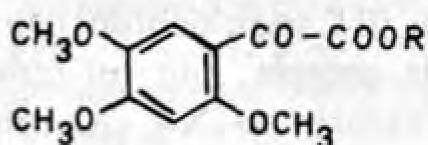
V



VIII



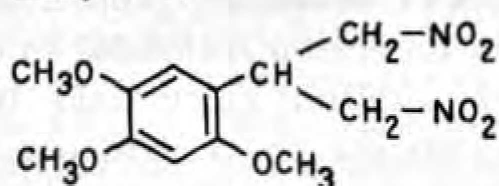
X



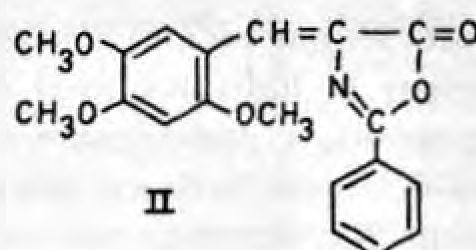


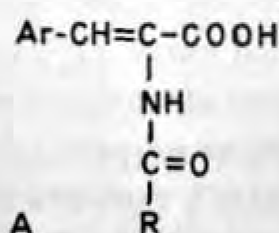


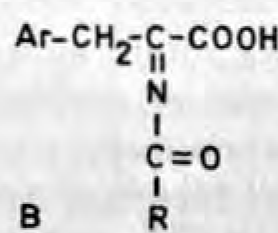


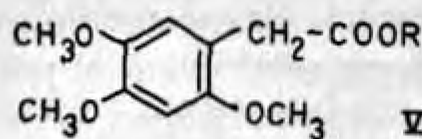


XVI



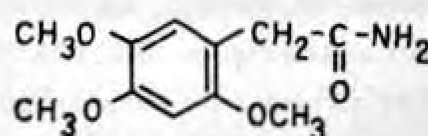




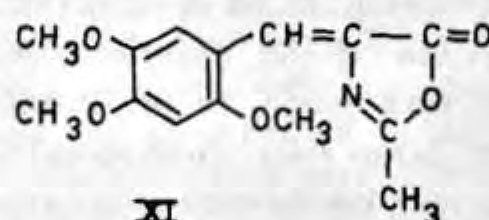


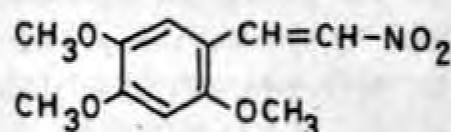






IX





XV

El compuesto X, α-ciano, 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi, estilbeno, se obtuvo por condensación del aldehido asarílico con el 2,4,5-trimetoxifenil acetonitrilo. El rendimiento de la reacción es bajo probablemente debido a impedimento estérico. Compárese (11 y 12). (Si el compuesto se hace derivar, para su nomenclatura, del nitrilo cinámico, los números seguidos de apóstrofo corresponden al fenilo en posición alfa). En el ir la banda de CN aparece a 2190 cm^{-1}. En su espectro de rmn se tienen 5 singuletes, 1 H c/u, en 6.55, 6.60, 6.98 y 7.78 ppm (H aromáticos en las posiciones 3', 3, 6' y 6) y en 7.98 ppm (H vinílico). Los 6 grupos metoxilo dan origen a 4 señales agudas, en 3.86, 3.90, 3.93 y 3.95 ppm, con intensidades relativas 1, 2, 1, 2. Los valores δ correspondientes a los protones aromáticos se asignaron teniendo en cuenta que en el 2,4,5-trimetoxibenciliden cianoacetato de etilo (13) la señal correspondiente al hidrógeno *orto* aromático (equivalente a H_6 en el ciano estilbeno X) aparece fuertemente desplazada hacia menor campo (en 8.06 ppm en vez de alrededor de 7 ppm, que es el valor más frecuentemente encontrado en otros asariliden-derivados). En el ácido 2,4,5-trimetoxibenciliden cianoacético (13) la señal en cuestión se localiza (dimetil sulfóxido-D6) en 7.84 ppm (14).

Debido a las dificultades que en un principio se tuvieron para efectuar la hidrólisis total de la azlactona II (*vide supra*), se pensó, como alternativa, preparar el ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico vía la azlactona XI, obtenida por condensación del aldehido asarílico con ácido acetúrico. Esta idea surgió de indicaciones (15) en el sentido de que el rendimiento de azlactona es similar e incluso mejor cuando se emplea este ácido en vez del hipúrico. Además, y esto era lo importante, posiblemente la hidrólisis de la azlactona XI fuera experimentalmente más sencilla; debido a que la presencia de un metilo en vez de un fenilo diera mayor solubilidad al producto en medio acuoso alcalino y que, en sí, la hidrólisis del grupo amido (N-acetilo) fuera más fácil, evitando así el prolongado contacto del ácido aril-pirúvico con el medio alcalino. En la bibliografía se encontró que Sharma y col. (16), 1964, dicen haber preparado esta azlactona, a la cual atribuyen un pf de 106-108° (no dan ningún dato espectroscópico, ni el color, ni la forma cristalina). El pf de 106-108° es, por un lado, cercano al del asaraldehido, 112-114° (puro); por otra parte, es un punto de fusión sumamente bajo para corresponder al de la azlactona, ya que compuestos similares funden mucho más alto. El pf de la 2-metil, 4-(3',4'-dimetoxibenciliden), 5(4)-oxazolona (sustancia homóloga inferior, derivada del aldehido verátrico) es de 169-170° (5) y, por lo tanto, es de suponer un pf mayor para la azlactona correspondiente al aldehido asarílico. En efecto, al sintetizar realmente la azlactona XI, se encontró que funde a 203-205° (pequeñas agujas rojo-naranja, de acetona). ν máx 1760 y 1650 cm^{-1}. En el espectro de rmn se observan singuletes en 6.48 y 7.66 ppm (hidrógenos aromáticos *meta* y *orto*) y en 8.38 ppm (hidrógeno vinílico). Los metoxilos originan señales agudas en 3.89, 3.91 y 3.96 ppm y el grupo metilo otra, en 2.37 ppm (3 H).

El rendimiento de esta azlactona, en contra de lo esperado, no es satisfactorio. Diferentes ensayos no lograron elevar el rendimiento. *Cf.* (5, 17-19). (En especial, véase el interesante trabajo de Pinar Martínez, 5). A su vez, la hidrólisis de este compuesto, XI, plantea no sólo dificultades experimentales sino teóricas ya que, después del tratamiento alcalino, se aisló un sólido azul, al parecer inestable. Por lo tanto, se descartó esta vía para preparar el ácido V y se continuó el estudio de la hidrólisis total de la azlactona II, cuyo resultado positivo ha sido descrito más arriba.

El 2,4,5-trimetoxifenil glioxilato de etilo (XII), se preparó a partir de 1,2,4-trimetoxibenceno y cloruro de etoxi-oxalilo, mediante una reacción de Friedel y Crafts. Tiene en el ir bandas en 1740 (C:O, éster) y 1640 cm^{-1} (C:O). En el espectro de rmn se observa un triplete (1.38 ppm) y un cuadruplete (4.37 ppm), ambos con J = 7 cps, característicos del grupo $-O-CH_2-CH_3$. Los metoxilos y los hidrógenos aromáticos originan las señales esperadas.

El 2,4,5-trimetoxifenil glioxilato de metilo (XIII) se obtuvo por tratamiento alcalino (Na_2CO_3) del éster etílico (XII) en metanol. ν máx 1745 y 1640 cm^{-1}. En su espectro de rmn se tienen señales sencillas en 3.85, 3.88, 3.91 y 3.97 ppm (OCH_3) y en 6.50 y 7.38 ppm (Ar-H).

El ácido 2,4,5-trimetoxifenil glioxílico (XIV), obtenido por hidrólisis del éster etílico, tiene bandas en el ir en 3200, 1740 y 1650 cm^{-1}. El hidrógeno ácido da origen (rmn) a una señal en 5.35 ppm, la cual desaparece al agregar D_2O.

Con el propósito de reducir el 2,4,5-trimetoxi, ω-nitro estireno (XV) a 2,4,5-trimetoxifenil-acetaldehido, el cual por oxidación da el ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético (VI), se estudió la condensación del asaraldehido con nitrometano con el fin de obtener, con un rendimiento elevado, el nitro-estireno XV. Al intentar aplicar condiciones experimentales usuales, el producto se obtuvo con bajo rendimiento. El producto de condensación nitrometano-asaraldehido en relación 2:1, XVI, se obtuvo, junto con el compuesto XV, en un ensayo realizado, en medio hidro-alcohólico alcalino, calentando la mezcla de reacción (en vez de en frío o a temperatura ambiente) y habiendo un excedente mayor de nitrometano. Este resultado es interesante ya que no se ha encontrado en la bibliografía un antecedente de condensación nitrometano-aldehido aromático en la proporción 2:1. El compuesto XV se obtuvo con muy buen rendimiento cuando se efectuó la reacción en medio ácido (acético) a temperatura ambiente y prolongado reposo. Compárese (20). Tiene bandas en el ir (grupo $=C-NO_2$) en 1525 (NO_2, tensión asim.), 1330 (NO_2, t. sim.) y 830 cm^{-1} (tensión C–N). *Cf.* (2, p. 428). Su espectro de rmn presenta dos dobletes (J = 14 cps), centrados en 7.73 y 8.16 ppm, producidos por los hidrógenos β y α vinílicos, en posición *trans*. Véase (14, 21).

El compuesto XVI, asariliden-bis(nitrometano), muestra en su espectro ir (grupo nitro,

alifático) bandas en 1560 (NO_2, t. asim.), 1395 (NO_2, t. sim.) y 847 cm^{-1} (tensión C–N). *Cf.* (22). En el espectro de rmn el grupo metino origina un quintuplete centrado en 4.31 ppm (J = 7 cps) (debido a que esta señal corresponde a sólo un hidrógeno y además está muy dividida, sólo se define ampliando el espectro). Los dos grupos metileno, vecinos al grupo metino, dan lugar a un doblete con centro en 4.83 ppm (4 H, J = 7 cps). Las señales pertenecientes a los hidrógenos aromáticos aparecen en 6.53 y 6.66 ppm. El corrimiento químico de 6.66 ppm que presenta el hidrógeno *orto*-aromático, diferente al de 6.90 que se observa en el espectro del nitro-estireno XV, se debe a que ahora está saturada la cadena lateral del anillo aromático.

La reducción del compuesto XV se describirá en una comunicación posterior.

NOTA.—Recientemente (14), en un estudio de rmn sobre compuestos que tienen el anillo del 2,4,5-trimetoxifenilo, se le ha asignado a cada grupo metoxilo el desplazamiento químico que le corresponde. Los metoxilos de las posiciones 4, 5 y 2 tienen, sucesivamente, valores δ progresivos. En el caso de los espectros que para estos grupos muestran sólo dos señales, el orden de posición del pico mayor indica cuál es el par de metoxilos equivalentes.

En el ir, los compuestos que tienen el radical asarilo presentan (casi todos) 5 bandas provenientes de los metoxilos, en las siguientes regiones (cm^{-1}): 1475-1460; 1360-1330; 1280-1265; 1130-1120 y 1035-1025.

Parte experimental

Los espectros de ir se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 de doble haz, en pastilla de KBr. Los espectros de rmn se determinaron en un espectrómetro Varian A-60, en $CDCl_3$, utilizando tetrametil silano como referencia interna. Los microanálisis fueron efectuados por el Dr. A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 5251 Elbach über Engelskirchen, Alemania Occidental.

Asaraldehido (I).—Se sintetizó formilando el 1,2,4-trimetoxibenceno con el complejo formado entre la N,N-dimetil formamida y el cloruro de fosforilo, siguiendo el método descrito en un artículo anterior (13), con las siguientes modificaciones. Terminada la reacción y después de agregar la solución fría de acetato de sodio, se agregaron 500 ml de agua helada. El asaraldehido se recristalizó disolviéndolo en 125 ml de alcohol hirviendo y agregando un volumen igual de agua caliente y se lavó con 40 ml de etanol al 50%, frío.

2-Fenil, 4-(2',4',5'-trimetoxibenciliden), 5(4)-oxazolona. (II).—(Azlactona del asaraldehido con ácido hipúrico). En un matraz redondo de 500 ml se mezclaron 40 g de asaraldehido, 50 g de ácido hipúrico (Merck, 296), 20 g de acetato de sodio anhidro (puriss., Fluka) y 140 ml de anhidrido acético. Se calentó y agitó durante 30 min a 100-105° en un baño de silicón (recipiente Pyrex, Fluido Dow Corning 200/350, resistencia de alambre de nicromel) controlado por un transformador variable. No hubo disolución sino formación de sólido anaranjado. Se calentó 3.5 h más. Se enfrió a temperatura ambiente y se virtió en 350 ml de agua. El sólido, de color ocre, se filtró y lavó con agua. Se pasó a un vaso de precipitados, se digirió y lavó con 120 ml de metanol y se filtró. Pf 202-210°. El producto (amarillo) se recristalizó de cloroformo, obteniéndose 35.7 g en forma de agujas amarillas con pf 210-213°. De las aguas madres cristalizaron 10.7 g con pf 208-213° (no es necesario purificar esta fracción para uso ordinario). Produce color rojo escarlata con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 1795 y 1650 cm^{-1}. Calc. para $C_{19}H_{17}O_5N$: C, 67.25; H, 5.05; O, 23.57; N, 4.13%. Encontrado: C, 67.42; H, 4.79; O, 23.66; N, 4.37%.

Acido 2-benzamido, 3-(2',4',5'-trimetoxifenil), acrílico (III).—(Acido α-benzamido, 2,4,5-trimetoxi-cinámico). En un matraz redondo de 4 l de capacidad se colocaron 66 g de la azlactona II, 1.5 l de etanol y 600 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio (12 g de NaOH). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 30 min. Se agregaron 900 ml de agua y se destilaron 1650 ml de etanol acuoso. (Si la solución residual se enfría en hielo, cristaliza la sal de sodio del ácido orgánico, de color blanco). La solución residual se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron, poco a poco y agitando, 45 ml de HCl conc. Se separó un sólido de color amarillo pálido, finamente dividido, el cual se filtró. Se cristalizó de etanol (3 l), obteniéndose 64.5 g en forma de pequeñas agujas amarillas con pf 223-224°. Con H_2SO_4 conc. da color naranja que vira a rojo ladrillo. ν máx (KBr) 3245, 1690, 1660 y 1520 cm^{-1}. Calc. para $C_{19}H_{19}O_6N$: C, 63.86; H, 5.36; O, 26.86; N, 3.92%. Encontrado: C, 64.01; H, 5.11; O, 26.97; N, 4.02%.

2-Benzamido, 3-(2',4',5'-trimetoxifenil), acrilato de etilo (IV).—(α-Benzamido, 2,4,5-trimetoxi, cinamato de etilo). En un matraz redondo de 70 ml, 2 g de la azlactona II y 15 ml de una solución al 1% de NaOH en etanol al 70% se calentaron a reflujo durante 15 min. Se añadieron 30 ml de agua, precipitando un sólido de color amarillo pálido, el cual se filtró. Cristalizado de etanol fundió a 146-148° (400 mg) y se identificó como el éster IV. Da color amarillo con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 3260, 1720, 1660 y 1520 cm^{-1}. Calc. para $C_{21}H_{23}O_6N$: C, 65.44; H, 6.02; O, 24.91; N, 3.63. Encontrado: C, 65.19; H, 5.96; O, 25.21; N, 3.50.

El filtrado de la reacción se aciduló con 2 ml de HCl conc. El precipitado obtenido se cristalizó de etanol, dando 1.2 g con pf 224-226°. El producto se identificó con el ácido III.

Acido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico (V).—En un matraz redondo de un litro se colocaron 64 g del ácido III y 320 ml de solución acuosa de NaOH al 10%. Se calentó a reflujo durante 10 h en un baño de silicón a 180°. La solución se trasvasó a un vaso de precipitados y se aciduló con 320 ml de HCl 1:1, en frío y con agitación, precipitando una mezcla de ácido aril-pirúvico y ácido benzoico. (En caso de no filtrar inmediatamente, se deja por la noche en el refrigerador). El sólido amarillo se filtró, lavó con agua helada y secó. Se extrajo con CCl_4 (5 ml por un 1 g de sólido) hirviendo durante unos minutos y filtrando en caliente (se disuelve el ácido benzoico). Según la eficiencia de cada extracción (es propio que varíe teniendo una mezcla cristalina) resultan diferentes pesos de ácido aril-pirúvico crudo, al igual que

diferentes pf (generalmente, 185-192°, 188-195°). De ser necesaria (pf bajo) se hace una segunda extracción con menor cantidad de CCl_4. El sólido se cristaliza de etanol (es poco soluble, se filtró un poco de material insoluble que funde a más de 249°). Se obtienen, en total, alrededor de 30 g con pf 192-197°. Muy puro, funde a 198° Da color amarillo con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 3360, 3215 y 1710 cm^{-1}. Rmn, δ, 3.77 y 3.88 ppm (metoxilos, 1:2); 6.73 y 7.00 ppm (Ar-H). Calc. para $C_{12}H_{14}O_6$: C, 56.69; H, 5.55; O, 37.76. Encontrado: C, 56.52; H, 5.78; O, 37.41.

Acido 2,4,5-trimetoxifenil acético (VI).—(Acido homoasarónico). 1.5 g de ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico se disolvieron en 5.5 ml de solución de KOH al 10%, se enfrió en hielo y se agregaron 1.8 ml de agua oxigenada al 30%. Se dejó reposar durante la noche. Se aciduló, enfriando en hielo, con 3 ml de HCl 1:1 y se filtró el sólido blanco obtenido. Rendimiento, 1.1 g. Pf 86°.

En otro experimento, dada la dificultad de secarlo, se disolvió en benceno, se separó el agua, y se cristalizó de benceno-hexano. Sin embargo, el producto toma un color café claro debido al calentamiento con el benceno (conviene sustituirlo por cloruro de metileno). Produce color verde claro con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 3505, 3440 y 1720 cm^{-1}. Calc. para $C_{11}H_{14}O_5$: C, 58.40; H, 6.24; O, 35.36. Encontrado: C, 58.56; H, 6.52; O, 35.13.

2,4,5-Trimetoxifenil acetato de metilo (VII).—(Homoasaronato de metilo). 0.5 g de ácido 2,4,5-trimetoxifenil acético se disolvió en 10 ml de metanol, se le agregó una gota de HCl conc. y se reflujó durante 3 h. Se evaporó la mayor parte del metanol (empleando vacío al final) y se diluyó con agua, separándose un aceite el cual solidificó al enfriar y tallar con una varilla de vidrio. Rendimiento, 0.45 g. Pf 47-48°. Una cristalización de metanol-agua no elevó el pf. ν máx (KBr) 1740 cm^{-1}. Rmn, δ, 3.56 ppm (CH_2); 3.66, 3.77, 3.82 y 3.86 ppm (OCH_3); 6.52 y 6.73 ppm (H arom.). Calc. para $C_{12}H_{16}O_5$: C, 59.99; H, 6.71; O, 33.30. Encontrado: C, 59.68; H, 6.93; O, 33.52.

2,4,5-Trimetoxifenil acetonitrilo (VIII).—(Cianuro de 2,4,5-trimetoxibencilo). En un matraz redondo de 2 bocas y 500 ml de capacidad se colocaron 6 g de ácido 2,4,5-trimetoxifenil pirúvico, 1.8 g de clorhidrato de hidroxilamina, 120 ml de agua y 60 ml de etanol. Se colocó el refrigerante y en la segunda boca un adaptador para burbujeo de gases. Se pasó una corriente de nitrógeno y se calentó a reflujo durante 3 h, al cabo de las cuales se destilaron 80 ml de etanol acuoso. Al final de la destilación solidifica un poco de producto en el refrigerante (es arrastrable por vapor de agua), por lo que conviene recibir separadamente el destilado final. El contenido del matraz, aún caliente, se pasó a un vaso de precipitados. Al enfriar solidificó el nitrilo, de color blanco grisáceo. Rend. 4 g. Pf 84-5°. Cristalizado de benceno-hexano se obtuvo en forma de agujas prismáticas con pf 85°. ν máx (KBr) 2240 cm^{-1}. Calc. para $C_{11}H_{13}O_3N$: C, 63.76; H, 6.32; O, 23.16; N, 6.76. Encontrado: C, 63.72; H, 6.16; O, 22.97; N, 6.49.

Hidrólisis alcalina del 2,4,5-trimetoxifenil acetonitrilo. Acido 2,4,5-trimetoxifenil acético (VI).—En un matraz redondo de 20 ml (Quickfit) se colocaron 1 g de 2,4,5-trimetoxifenil acetonitrilo y una solución de 1 g de KOH en 4 ml de agua. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 h. (El nitrilo se funde, formando un aceite que finalmente se disuelve). Se aciduló con 12 ml de HCl (1:3), enfriando en hielo. Precipitó un sólido blanco (ácido VI) con pf 84-86° (1 g).

2,4,5-Trimetoxifenil acetamida (IX).—En un matraz Erlenmeyer de 10 ml se colocaron 500 mg de 2,4,5-trimetoxifenil acetonitrilo y se agregaron 2 ml de H_2SO_4 conc. El matraz se tapó, se colocó brevemente en un baño de agua caliente (80-90°) (se disuelve todo el sólido y la solución toma color negro) y se dejó a temperatura ambiente alrededor de 5 min. Se virtió, gota a gota, sobre 20 ml de agua. No hay precipitación de sólido, y la solución ácida toma color rosa. Se neutralizó agregando pequeñas porciones de carbonato de sodio. Empieza a separarse la amida a medida que sigue la neutralización. Cuando el carbonato de sodio dejó de reaccionar, se aciduló con 1 gota de H_2SO_4 conc. y se filtró. Se obtuvieron 450 mg (prismas coloreados de rojizo) con pf 163-5°. Recristalizado de $CHCl_3$-benceno se obtuvo en forma de pequeños prismas blancos, pf 166-8°. ν máx (KBr) 3155, 3365, 1680 y 1390 cm^{-1}. Calc. para $C_{11}H_{15}O_4N$: C, 58.66; H, 6.71; O, 28.41; N, 6.22. Encontrado: C, 58.50; H, 6.97; O, 28.13; N, 6.32.

α-(2',4',5'-trimetoxifenil), 2,4,5-trimetoxi, cinamonitrilo (X).—(α-Ciano, 2,4,5,2',4',5'-hexametoxi, estilbeno).

a) En un matraz Erlenmeyer de 125 ml se disolvieron 1 g de asaraldehido y 1 g de cianuro de 2,4,5-trimetoxibencilo en 30 ml de etanol y se agregó, a temperatura ambiente, una solución acuosa de NaOH (1 g en 4 ml). La mezcla de reacción, homogénea, tomó color ámbar y se dejó en reposo durante 24 h. No se observó separación de sólido. Se agregaron, lentamente y agitando, 70 ml de agua. Se separó un sólido amarillo, el cual se filtró (0.95 g), pf 70-105°. Por cristalización de metanol se obtuvo el producto con pf 148-149° (0.5 g). Una subsecuente recristalización no elevó el pf. Da color rojo sangre con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 2190 cm^{-1}. Calc. para $C_{21}H_{23}O_6N$: C, 65.44; H, 6.02; O, 24.91; N, 3.63. Encontrado: C, 65.18; H, 5.77; O, 25.19; N, 3.71.

b) A partir de iguales cantidades y usando etanol absoluto, se catalizó la reacción con etóxido de sodio (0.5 g de Na en 10 ml de alcohol absoluto). Se dejó reposar a temp. ambiente durante 24 h. Se sembró con un cristal (exp. anterior) obteniéndose un sólido cristalino que se filtró, se suspendió en 30 ml de agua y volvió a filtrar, pf 130-140°. Se recristalizó de metanol, dando agujas amarillas con un tinte verdoso (fluorescencia). Rend. 0.4 g. Pf 143-145°.

2-Metil, 4-(2',4',5'-trimetoxibenciliden), 5(4)-oxazolona (XI).—(Azlactona del asaraldehido con ácido acetúrico). En un matraz redondo de 70 ml se colocaron 4 g de aldehido asarílico, 3.5 g de acetil glicina (23), 2 g de acetato de sodio anhidro y 14 ml de anhidrido acético. La mezcla de reacción se calentó a 100-105° durante 2 h (recipiente Pyrex, Nujol, parrilla regulable). (A los 30 min se disolvieron los sólidos y la solución tomó color rojo). Se enfrió a temperatura ambiente y luego en hielo, y se agregaron 35 ml de agua. Se filtró un sólido café rojizo, el cual se digirió con un poco de metanol y se cristalizó de acetona. Se obtuvo 1 g con pf 201-5° (ablanda desde 190°). La muestra analítica se obtuvo, por recristalización de acetona, en forma de agujas muy pequeñas de color rojo-naranja que funden a 204-5°. ν máx (KBr) 1760 y 1650 cm^{-1}. Calc. para $C_{14}H_{15}O_5N$: C, 60.65; H, 5.45; O, 28.85; N, 5.05. Encontrado: C, 60.49; H, 5.22; O, 28.96; N, 5.35.

2,4,5-Trimetoxifenil glioxilato de etilo (XII).—En un tubo de ensayo grande (Pyrex), se mezclaron 2.1 ml de 1,2,4-trimetoxibenceno y 4 ml de cloruro de etoxi-oxalilo (24) y se agregaron, lentamente y agitando con una varilla de vidrio, 2.1 g de tricloruro de aluminio anhidro. La mezcla de reacción toma desde un principio color rojo sangre y luego se torna semisólida. Terminada la adición se dejó en reposo, a temperatura ambiente, durante 1 h. Se agregó hielo triturado y se talló con una varilla de vidrio hasta lograr la completa hidrólisis del complejo rojo, obteniéndose un sólido verde. Se filtró, disolvió en éter y lavó con solución de carbonato de sodio y con agua. La solución etérea se secó con sulfato de sodio anhidro. Al concentrar cristalizó un sólido blanco (agujas finas de aspecto sedoso) con pf 91-92°. Rend. 2.8 g. ν máx (KBr) 1740 y 1640 cm^{-1}. Rmn, δ, 3.85, 3.88 y 3.97 ppm (OCH_3); 6.48 y 7.38 ppm (Ar-H). Calc. para $C_{13}H_{16}O_6$: C, 58.20; H, 6.01; O, 35.78. Encontrado: C, 58.35; H, 6.32; O, 35.50.

2,4,5-Trimetoxifenil glioxilato de metilo (XIII).—Una mezcla de 1.1 g de 2,4,5-trimetoxifenil glioxilato de etilo, 2 g de carbonato de sodio y 20 ml de metanol se calentó a reflujo durante 5.5 h, al cabo de las cuales se agregaron 2 ml de agua y se dejó reposar durante la noche. Cristalizó un sólido en forma de agujas prismáticas incoloras. Se enfrió en hielo y filtró, se lavó con metanol y se disolvió en agua el carbonato de sodio. Rend. 0.52 g. Pf 136-138°. ν máx (KBr) 1745 y 1640 cm^{-1}. Calc. para $C_{12}H_{14}O_6$: C, 56.69; H, 5.55; O, 37.76. Encontrado: C, 56.81; H, 5.20; O, 37.49.

Acido 2,4,5-Trimetoxifenil glioxílico (XIV).—(Acido asaroil fórmico). En un matraz de 250 ml, una mezcla de 10 g de 2,4,5-trimetoxifenil glioxilato de etilo en 150 ml de metanol, 20 ml de agua y 20 g de carbonato de sodio se calentó a reflujo durante 4.5 h, con agitación magnética simultánea. Se filtró, lavó el carbonato de sodio con metanol y la solución se aciduló con HCl 1:1. Al concentrar cristalizó un sólido amarillo el cual se recristalizó de benceno. Rend. 9 g. Pf 195-197°. ν máx (KBr) 3200, 1740 y 1650 cm^{-1} Rmn, δ, 3.90 (6 H) y 3.98 ppm (3 H) (OCH_3); 6.51 y 7.47 ppm (H arom.). Calc. para $C_{11}H_{12}O_6$: C, 55.00; H, 5.04; O, 39.96. Encontrado: C, 55.12; H, 4.76; O, 40.29.

2,4,5-Trimetoxi, β-nitro estireno (XV).—A una solución de 5 g de asaraldehido en 100 ml de etanol anhidro (Baker) se le agregaron 2.5 ml de nitrometano, 2.5 g de acetato de amonio (seco) y 2.5 ml de ác. acético. Se tapó el matraz y la mezcla de reacción se dejó en reposo, a temperatura ambiente, durante 3 días. (Al finalizar el primer día la solución tomó color rojo. Después de 24 h de reposo se indujo la cristalización rascando las paredes del matraz con una espátula). Se filtró el sólido cristalino, de color rojo-naranja, 3.9 g, pf 128-130°. Las aguas madres de la reacción se dejaron en reposo 24 h más, filtrándose 0.1 g con igual pf, y se diluyeron con 90 ml de agua, obteniéndose al día siguiente 0.3 g con pf 124-128°. Por recristalización lenta de metanol se obtienen dos variedades cristalinas: prismas rectangulares rojos y cristales aciculares amarillos, de mayor tamaño que los anteriores. La forma cristalina de la variedad roja se precisó por observación al microscopio (80 diámetros). Mediante calentamiento gradual de la mezcla cristalina, se enrojecen las agujas amarillas. El producto funde a 129-130°. Al cabo de varios días todo el producto es rojo. Con H_2SO_4 conc. da color rojo vino. ν máx (KBr) 1525, 1330 y 830 cm^{-1}. Rmn, δ, 3.86, 3.94 y 3.96 ppm (OCH_3); 6.52 y 6.90 ppm (Ar-H). Calc. para $C_{11}H_{13}O_5N$: C, 55.23; H, 5.48; O, 33.44; N, 5.85. Encontrado: C, 55.27; H, 5.73; O, 33.52; N, 5.79.

1,3-Dinitro, 2-(2',4',5'-trimetoxifenil), propano (XVI).—Asariliden-bis(nitrometano). Se preparó a partir de 10 g de asaraldehido en 200 ml de etanol, 20 ml de nitrometano y 10 ml de solución de NaOH (7 g en 15 ml). El aldehido se disuelve en el etanol, calentando, se enfría y se agrega el nitrometano. Agitando, se va agregando la solución de NaOH; después de añadir 3 ml se calentó la solución para disolver el aldehido que había precipitado, se siguió agregando la sosa y se calentó de nuevo para disolver el aldehido precipitado. La solución tomó color rojo oscuro. Se filtró y la solución se aciduló con 100 ml de HCl dil. (2:3) y se enfrió, precipitando un sólido amarillo, cristalino (6.3 g). Se recristalizó de etanol, obteniéndose 4.4 g con pf 148°. Una segunda recristalización dio prismas rectangulares planos, amarillo pálido, pf 149-150°. La muestra analítica, (XVI), se obtuvo por dos recristalizaciones más, de metanol, en forma de prismas planos, blancos, con pf 151-153°. Da color amarillo pálido con H_2SO_4 conc. ν máx (KBr) 1560, 1395 y 847 cm^{-1}. Rmn, δ, 3.82, 3.86 y 3.87 ppm (OCH_3). Calc. para $C_{12}H_{16}O_7N_2$: C, 48.00; H, 5.37; O, 37.30; N, 9.33. Encontrado: C, 48.17; H, 5.66; O, 37.26; N, 9.10.

Las aguas madres de la reacción se diluyeron con 250 ml de agua, obteniéndose 3.1 g de sólido (agujas color naranja) con pf 126-7°. Recristalizado 2 veces de metanol se obtuvo con pf 128-130° (prismas de color rojo-naranja) (XV).

F. SÁNCHEZ-VIESCA

Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma,
México, D. F.

BIBLIOGRAFÍA

1. SÁNCHEZ-VIESCA, F., *Ciencia, Méx.* **26**, 113 (1968).
2. YUKAWA, Y., Handbook of Organic Structural Analysis, p. 408. W. A. Benjamin, Nueva York, 1965.
3. LAMBOOY, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 771 (1956).
4. SLOTTA, K. H. y K. H. SOREMBA, *Ber.* **69**, 566 (1936).
5. PINAR-MARTÍNEZ, M., *Anales real acad. farm.* **23**, 387 (1957).
6. MARCH, J., Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, p. 700. McGraw-Hill, Nueva York, 1968.
7. WEBER, S. H. y A. LANGEMAN, *Helv. Chim. Acta.* **48**, 1 (1965).
8. SÁNCHEZ-VIESCA, F., *Phytochemistry* **8**, 1822 (1969).
9. WATERS, W. A., Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, p. 47. Methuen, Londres, 1964.
10. AHMAD, A. e I. D. SPENSER, *Can. J. Chem.* **39**, 1340 (1961).
11. WAWZONEK, S. y E. M. SMOLIN, *Org. Synth., Coll.* **3**, 715 (1955).
12. FABINYI, R. y T. SZEKI, *Ber.* **39**, 1217 (1906).
13. SÁNCHEZ-VIESCA, F., *Ciencia, Méx.* **25**, 25 (1966).
14. SÁNCHEZ-VIESCA, F., 20 Sadtler NMR Spectra: Standards 5395M to 5409M, 5412M to 5415M and 5990M. Sadtler Collection. Filadelfia, 1968.
15. JOHNSON, J. R., *Org. React.* **1**, 231 (1957).
16. SHARMA, P. K., M. K. MENON y P. C. DANDIYA, *J. Pharm. Sci.* **53**, 1055 (1964).
17. HERBST, R. M. y D. SHEMIN, *Org. Synth., Coll.* **2**, 1 (1943).

18. Johnson, J. R., *Org. React.* 1, 253 (1957).

19. Crooij, P. y J. Eliaers, *J. Chem. Soc., C.* 559 (1969).

20. Rao, M. G. S., C. Srikantia y M. S. Iyengar, *Helv. Chim. Acta* 12, 581 (1929).

21. Bhacca, N. S., L. F. Johnson y J. N. Shoolery, High Resolution NMR Spectra Catalog, 1, 257 (1962). Varian Associates.

22. Flett, M. St. C., Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-Red, p. 58. Elsevier, Amsterdam, 1963.

23. Herbst, R. M. y D. Shemin, *Org. Synth., Coll.* 2, 11 (1943).

24. Sánchez, I. H., Tesis, Fac. Quím., U.N.A.M., México, 1969.

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 139-146, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

SINTESIS DE LA 1,4-DIMETIL-5-METOXIFLUOREN-9-ONA

RESUMEN

Con objeto de realizar comparaciones espectroscópicas y químicas se llevó a cabo la síntesis de la 1,4-dimetil-5-metoxifluoren-9-ona (I), partiendo del éter metílico del salicilaldehido. Se describen los datos espectroscópicos de la fluorenona (I) y de los compuestos intermediarios: ácido 2,5-dimetil-6-(2-metoxifenil) ciclohex-3-en 1-carboxílico y ácido 2,5-dimetil-6-(2-metoxifenil) benzoico.

ABSTRACT

1,4-dimethyl-5-methoxyfluoren-9-one (I), was prepared following a simple synthetic sequence. The spectroscopic properties of the intermediate compounds as well as the fluorenone (I) are described.

Con el objeto de realizar algunas comparaciones espectroscópicas y químicas se hizo necesario llevar a cabo la síntesis de la 1,4-dimetil-5-metoxifluoren-9-ona (I).

Pensando en la conveniencia de que dicha síntesis se hiciera a partir de sustancias fácilmente asequibles y por un camino corto y relativamente sencillo, pero sobre todo inequívoco, se planeó un esquema de síntesis partiendo del éter metílico del salicilaldehido (Fig. 1).

Mediante la condensación de Knoevenagel-Doebner del 2-metoxibenzaldehido (II) con ácido malónico, se preparó el ácido 2-metoxicinámico (III). La reacción se llevó a cabo con rendimiento cuantitativo, obteniéndose exclusivamente el isómero *trans*.

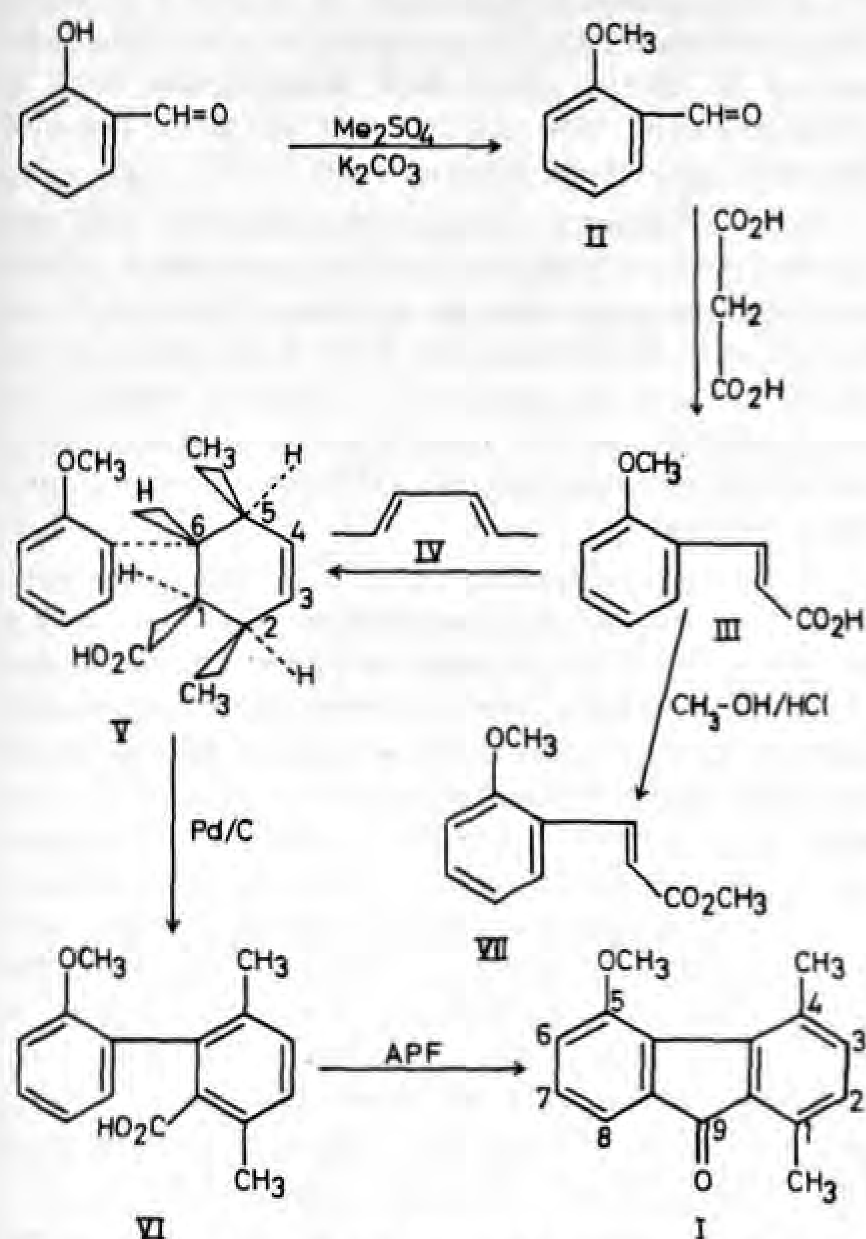


Fig. 1.—Síntesis de la 1,4-dimetil-5-metoxifluoren-9-ona.

Por tratamiento con metanol-ácido se obtuvo el éster metílico de (III), cuyo espectro de rmn presenta un singulete en $\delta = 3.7$ (3 H) y otro en 3.8 (3 H) correspondientes a los metoxilos (aromático y del éster metílico). La doble ligadura, de configuración *trans*, origina dos dobletes centrados en $\delta = 6.4$ y 7.95 (1 H c/u, $J = 16$ Hz), correspondiendo al protón más cercano al anillo aromático la señal a campo más bajo.

Mediante la reacción de Diels-Alder del ácido (III) con *trans*-2-*trans*-4-hexadieno (IV) se obtuvo el ácido 2,5-dimetil-6-(2-metoxifenil)-ciclohex-3-en-1-carboxílico (V). El ácido muestra en el ir las bandas características del carboxilo en 3500 cm^{-1} y 1700 cm^{-1}. En su espectro de rmn los metilos de C-5 y C-2 aparecen cada uno como un doblete (3 H, $J = 7$ Hz), respectivamente en $\delta = 0.60$ y 1.02 ppm. Centrado en $\delta = 2.49$ aparece un multiplete (3 H) dado por los protones alílicos (en C-2 y C-5) y por el protón en la base del carboxilo (en C-1). La señal del metoxilo, a la que se suma la del protón bencílico (en C-6), se encuentra en $\delta = 3.75$ (4 H). Una señal múltiple centrada en $\delta = 5.60$ (2 H) se asigna a los protones vinílicos y una última en $\delta = 7.00$ (4 H), a los protones aromáticos.

Ya que en la reacción se usó el ácido *trans*-2-metoxicinámico y el *trans*-2-*trans*-4-hexadieno y dada la estereoespecificidad de la reacción de Diels-Alder, se puede proponer para el aducto obtenido (V) la configuración que se indica (1):

relación *cis-trans-trans* de los hidrógenos siguiendo la secuencia de los carbonos 2-1-6-5.

Las condiciones en que se llevó a cabo la reacción, temperatura elevada y largo tiempo, determinan un control termodinámico (no cinético) de la misma; ésto lleva a la adición *cis-exo* del dieno sobre el dienófilo para formar el aducto con la estereoquímica propuesta.

Para los objetivos de la síntesis, sin embargo, no interesa la estereoquímica del aducto, ya que la asimetría de los carbonos se pierde en el siguiente paso, de aromatización.

En la reacción descrita del 2,4-hexadieno con el ácido 2-metoxicinámico el rendimiento fue muy bajo; por ello se intentó llevar a cabo la reacción con el éster metílico, y con éste tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios. No obstante lo anterior, con el ácido se logró preparar una cantidad del aducto (V) suficiente para continuar la síntesis.

El aducto (V) se aromatizó mediante tratamiento con Pd. El producto resultante de dicha aromatización no fue aislado, sino que se ciclizó inmediatamente por la acción del ácido polifosfórico (APF); con esto se obtuvo la fluorenona deseada (I).

En el espectro de ir de la fluorenona (I), las bandas más intesas son las que corresponden al carbonilo (en 1700 cm^{-1}) y al éter (en 1250 cm^{-1}). El espectro de rmn es sumamente sencillo e informativo: presenta un singulete en $\delta = 2.59$ (6 H), que corresponde a los metilos, otro singulete en $\delta = 3.82$ (3 H), debido al metoxilo, y un multiplete centrado en $\delta = 7.1$ ppm (5 H) asignado a los protones aromáticos.

Parte experimental

Los puntos de fusión no son corregidos. Los espectros en el ir fueron determinados en un espectrofotómetro Beckman IR-8. Los espectros en el uv fueron determinados en solución etanólica usando un espectrofotómetro SP-800. Los espectros de rmn y de masas fueron determinados respectivamente en un espectrómetro Varian A-60-A y en un espectrómetro de doble enfoque Hitachi-Perkin Elmer RMU-6D. Los valores de rmn están dados en δ partes por millón y fueron determinados en soluciones de deuterocloroformo usando TMS como referencia interna. Los microanálisis fueron hechos en los laboratorios de F. Pascher y F. Schwarzkopf.

***Acido** o-metoxicinámico (III).*—Se obtuvo, a paritr del 2-metoxibenzaldehido y siguiendo las condiciones generales descritas para la obtención del ácido β-piperonilacrílico (2), en la forma de cristales blancos con pf 185°; rendimiento: 100%. Ir (KBr) ν máx: 3000-2300 cm^{-1} (amplia, —OH del ácido), 1670 (C=O del ácido) y 1020 cm^{-1} (=C—O—C).

El éster metílico del ácido III se preparó mediante el tratamiento con metanol-ácido clorhídrico gaseoso, en condiciones similares a las citadas para la preparación del mandelato de etilo (3), pe 162°/3 mm. Ir ($CHCl_3$), ν máx: 3030 (C—H, aromático), 3020 (C—H), 2830 (C—H del metoxilo, 1690 (C=O del éster), 1315 (C—O) y 1020 cm^{-1} (=C—O—C).

Acido 2,5-dimetil-6-(2-metoxifenil)-ciclohex-3-en-1-carboxílico (V).— Acido o-metoxicinámico (15 g) y 2,4-hexadieno (60 g), se disolvieron en 60 ml de xileno, se colocaron en un tubo Pyrex cerrado y la mezcla de reacción se calentó a 185° durante 3 días, se dejó enfriar y se diluyó con acetato de etilo. La solución orgánica se extrajo con dos porciones de 20 ml de solución de NaOH al 10%; la parte acuosa se lavó con dos porciones de 20 ml de acetato de etilo y se aciduló en frío con HCl al 30%; después de acidular se extrajo con tres porciones de 15 ml de acetato de etilo; estas se reunieron, se lavaron con agua, se secaron sobre Na_2SO_4 anh. y el acetato de etilo se evaporó hasta volumen pequeño. Por enfriamiento de la solución, se obtuvo un precipitado blanco que se cristalizó de metanol-agua obteniéndose 350 mg de cristales blancos del ácido (V) con pf 138-140°. Rendimiento: 1.2%. Ir ($CHCl_3$) ν máx: 3020 (C—H, aromáticos), 3000 (C—H), 2720 (C—H del metoxilo), 2860 (C—H de alcano), 1695 (C=O del ácido), 1020 (C—O—C) y 1200 cm^{-1} (C—OH del ácido).

Anál. calc. para $C_{16}H_{20}O_3$: C, 73.82; H, 7.74; O, 18.44. Encontrado: C, 74.10; H, 8.10; O, 18.14.

2,4 Hexadieno (IV).—Se obtuvo a partir de 70 g de crotonaldehido siguiendo la técnica de Adams y Geissman (4) pero el alcohol intermediario no se aisló y el alqueno se secó sobre P_2O_5. Se obtuvieron 41 g de 2,4-hexadieno con pe 79-81°; n_D^{20} 1.4479. Rendimiento: 50%. Ir ($CHCl_3$) ν máx: 3000 (C—H), 2900 (C—H de alcano) y 980 cm^{-1} (=C—H de alqueno *trans*).

Acido 2,5-dimetil-6-(2-metoxifenil)-benzoico (VI).—500 mg del aducto se mezclaron con 500 mg de Pd/C al 10% y se colocaron en el fondo de un tubo de vidrio de 9 mm de diámetro; se adicionó más Pd/C hasta tener una columna de 5 cm. El producto se destiló al vacío a una temperatura de 100°; el aceite obtenido se sometió inmediatamente al tratamiento con APF para obtener el producto ciclizado.

1,4-Dimetil-5-metoxifluoren-9-ona (I).—El aceite obtenido en la reacción de aromatización se mezcló con 3 g de APF y se calentó en baño de vapor durante 30 min (hasta que la mezcla tomó un color café rojizo); se dejó enfriar y se virtió sobre hielo; se extrajo con 4 porciones de 10 ml de cloroformo. Los extractos clorofórmicos reunidos se lavaron con solución de NaOH al 5%, después con agua y se secaron sobre Na_2SO_4 anh.; se evaporó el cloroformo obteniéndose cristales amarillos (50 mg) de la fluorenona (I), pf 142-144°. Ir ($CHCl_3$) ν máx: 3000, 2925 y 2850 cm^{-1} (C—H); 1700 cm^{-1} (cetona aromática). Uv máx. 218 (ε 56,666); 260 (ε 45,238); 270 (ε 6,619); 347 (ε 6,238) y 424 mμ (ε 1,952). Espectro de masas (70 eV): m/e (intensidad relativa) 238 (100), 223 (38), 195 (18); 100 (M + 1)/M = 19, 100 (M + 2)/M = 2.

Anál. calc. para $C_{16}H_{14}O_2$: C, 80.65; H, 5.92; O, 13.43. Encontrado: C, 80.43; H, 5.92; O, 12.93.

Agradecimientos. Los espectros de resonancia magnética nuclear y de masas fueron determinados, respectivamente, por Eduardo Díaz y Eduardo Cortés, en el Instituto de Química de la U.N.A.M., gracias a la gentileza del Dr. A. Sandoval. A todos ellos expresamos nuestro agradecimiento, igual que al Dr. J. Romo y al Prof. H. J. Flores por su valioso estímulo.

J. Correa y M. González

Departamento de Química,
Universidad Iberoamericana,
México 21, D. F.

Bibliografía

1. Wasserman, A., *Diels-Alder Reactions,* Elsevier Pub., Amsterdam, 1965.

2. Johnson, J. R., *Organic Reactions* 1, 249 (1942).

3. a) *Organic Syntheses* 8, 88 (1928). b) Elliel, E. L. *et al.*, *Organic Syntheses, Coll.*, Vol. IV, Wiley & Sons, Nueva York, 1963, p. 169.

4. Adams, R. y T. A. Geissman, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 2083 (1939).

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 147-149, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

METODOS COMPARATIVOS PARA LA DETERMINACION DE COBRE EN FERTILIZANTES

SUMMARY

Determinations of copper in fertilizers were made by the following methods: 1) Dithizon-carbamate; 2) Zincon; 3) Versenate with Cromazurol "S" as indicator; 4) Versenate with Murexide as indicator; and 5) Neocuproin. The determinations were carried out on 30 samples proceeding from 7 firms. The methods are fully described and the results are given in Table I. Recuperative tests were made employing methods 1, 2 and 5 (See table II for results). It can be concluded that methods 1, 2 and 5 afford very close values (specially 1 and 5). The Neocuproin Method is recommended for determining small quantities of copper with exactitude and readiness.

INTRODUCCIÓN

El cobre es conocido como fungicida desde hace muchos años, pero su valor como nutrimento dentro del desarrollo vegetal sólo ha sido tomado en cuenta en los últimos 40 años.

Estos resultados se obtuvieron en diferentes especies vegetales, en las cuales se eliminó el cobre tanto de las soluciones nutritivas que se emplearon, como en el agua utilizada (tridestilada), y se obtuvieron síntomas de deficiencia tales como crecimiento enano, marcado marchitamiento de la parte superior de las plantas y clorosis algunas veces (5).

De estudios hechos sobre el contenido de Cu en suelos, se ha encontrado que fluctúa entre 2 y 100 ppm (16) y su contenido en fertilizantes, de 0.85 a 475 ppm (22).

Entre las enfermedades vegetales de tipo nutricional más conocidas, debidas a deficiencias de Cu, destaca la enfermedad conocida como exantema de los *cítricos*, caracterizada por la muerte de las puntas, del crecimiento joven de los botones florales.

Otra enfermedad es la de "punta amarilla", muy común en suelos de turba (ricos en materia orgánica), que se presenta en el maíz; las hojas jóvenes llegan a ser amarillas y cortas y cuando la deficiencia llega a ser muy severa son completamente pálidas y las más viejas se marchitan; es un síntoma muy similar a la deficiencia del potasio. Se puede asegurar que estas enfermedades son debidas a deficiencias de Cu, porque se han corregido con la adición de $CuSO_4$ en soluciones adecuadas y asperjadas sobre los cultivos; se han hecho crecer cebollas y lechugas sobre suelos de turba, con adición de $CuSO_4$ (5).

La deficiencia de Cu se presenta particularmente en suelos ricos en materia orgánica, con alto contenido de humus y en los muy arenosos con bajo contenido de humus.

Los cultivos que responden a la fertilización de Cu incluyen, entre otros, a los de remolacha, zanahoria, trébol, maíz, avena y algunos árboles frutales (5).

Aunque la función del Cu no es ampliamente conocida dentro del metabolismo vegetal, se sugiere con frecuencia que actúa dentro de la formación de la clorofila y, por lo tanto, que tiene una acción más o menos marcada dentro de la fotosíntesis, además de su acción en la formación de enzimas óxido-reductoras, tales como ácido ascórbico oxidasa y la butiril coenzima A deshidrogenasa. Además, se ha observado que la deficiencia de Cu causa acumulamiento de Fe. Frecuentemente se corrigen las deficiencias de Cu habiendo aspersiones foliares de solución neutra de $CuSO_4$ sobre los cultivos.

El Cu es absorbido por las plantas como ión cúprico (Cu^{2+}), aunque también lo es como sal de complejos orgánicos como el del etilen diamino tetra acético. Dichas sales son absorbidas también a través de las hojas.

Los factores que influyen en el aprovechamiento del Cu son principalmente el nivel en el contenido de materia orgánica en los suelos, el pH y la presencia de otros iones metálicos tales como Fe, Mn y Al (18).

Materia orgánica. A medida que ésta aumenta, se acentúa la retención de Cu en el suelo, lo que equivale a decir que habrá una mayor deficiencia de este elemento en las plantas.

Lo anterior se ha verificado en suelos de turba y en aquellos fertilizados con estiércol. El complejo humus-cobre (5) varía en estabilidad, y en ocasiones puede o no ser absorbido por las plantas. Así se ha definido que en suelos ricos en materia orgánica, el 60% de la capacidad de intercambio se debe a grupos hidroxifenólicos y el 30% a grupos carboxílicos. También es un hecho que cuando aumenta el contenido de nitrógeno orgánico o el de azufre, también lo hace el complejo estable Cu-materia orgánica y esta es la principal razón

de deficiencia; se ha visto que cuando se tiene una mezcla de arcilla-materia orgánica, esta última absorberá Cu hasta saturación y posteriormente lo hará la arcilla; este último complejo es más susceptible a una hidrólisis que el de la materia orgánica y por tanto resulta más aprovechable el Cu del complejo Cu-arcilla, que el de Cu-materia orgánica.

Acción del pH del suelo. El aprovechamiento del Cu por las plantas, es menor a medida que aumenta el pH del suelo (18).

Presencia de iones metálicos. Se ha encontrado que a medida que aumenta el contenido de Al, disminuye el de Cu y esta situación se verifica a valores ligeramente altos de pH.

Se ha llegado a la conclusión de que un factor muy importante para el desarrollo vegetal, donde se encuentran los mejores resultados, es la relación de Fe/Cu y esta debe ser de 30:1.

El cobre, al igual que otros oligoelementos, es tóxico a las plantas en grandes cantidades y además puede afectar la acción del fierro e incluso causar deficiencia del mismo.

Objeto del trabajo

Es de gran importancia mantener el equilibrio adecuado en el contenido de Cu en el suelo. Como se ha mencionado, es posible evitar las deficiencias de este elemento por medio de aspersiones foliares neutras de $CuSO_4$ o de complejos orgánicos de Cu; una práctica más general y adecuada sería incluir dicho oligoelemento en los fertilizantes comerciales comunes empleados en la fertilización de los suelos.

Se ha comprobado que dichos fertilizantes contienen en cantidades muy pequeñas ciertos oligoelementos entre los cuales se encuentra el Cu.

Por lo tanto, dada la importancia que tiene el Cu como oligoelemento dentro del desarrollo vegetal, el presente trabajo está encaminado hacia el estudio de diferentes métodos de determinación de Cu en fertilizantes, basándose en el método oficial del AOAC como punto de comparación y teniendo como principal objetivo encontrar un método más exacto y más rápido.

Para este trabajo se emplearon 30 muestras, tanto de materias primas esenciales para la fabricación de fertilizantes, como fertilizantes mismos, tales como superfosfatos, harinas, guanos y diversas formulaciones.

Fertilizantes empleados

Muestra Nº	Procedencia
1. K_2SO_4	L.V.C.
2. Superfosfato mineral (19-20%)	L.V.C.
3. Etiqueta roja	L.V.C.
4. $(NH_4)_2SO_4$	G.F.M.
5. NH_4NO_3	G.F.M.
6. DAP (fosfato diamónico)	G.F.M.
7. Saltillo	L.V.C.
8. KCl	G.F.M.
9. Etiqueta blanca	L.V.C.
10. Urea 46%	G.F.M.
11. $MgSO_4$	G.F.M.
12. SULPOMAG	G.F.M.
13. Borax	G.F.M.
14. Kieserita ($MnSO_4$)	G.F.M.
15. Etiqueta verde	L.V.C.
16. Fertilizante universal	L.V.C.
17. Superfosfato simple	G.F.M.
18. $ZnSO_4$	G.F.M.
19. Urea 45%	G.F.M.
20. Superfosfato triple	G.F.M.
21. KCl (60% de K_2O)	L.V.C.
22. $FeSO_4$	G.F.M.
23. Fórmula 13-13-20	N.R.
24. Fórmula 20-10-10	T.E.
25. Fórmula 25-10-10	T.E.
26. Fórmula 20-30-10	F.F.G.G.
27. Harina de hueso descolada	G.F.M.
28. Guano de aves	G.F.M.
29. Fórmula 12-24-8	T.S.
30. Pastilla Floraphil	F.L.A.

Procedencia:

L.V.C.	Fertilizantes La Viga Cloromex, San Cristóbal Ecatepec, Edo. de Méx., México.
G.F.M.	Guanos y Fertilizantes de México, México, D. F., México.
N.R.	Nitrofoska Rojo. Quimagra, S. A., México, D. F. México.
T.E.	Ternario Edison. Societá Edison, Settore Chimico, Export Division, Milán, Italia.
F.F.G.G.	Fertilizante Foliar Gro Green H.D. Campbell Company Division. Rochelle, Illinois, E.U.A.
T.S.	Ternape, Sincat, S. A. Grupo Edison, Export Division, Milán, Italia.
F.L.A.	Fertilizantes La Abeja, Vergel, Dgo. México.

Materiales y métodos

La extracción del cobre de los fertilizantes se realiza según el método del A.O.A.C. (1) y las determinaciones se efectúan de acuerdo con los siguientes procedimientos:

I. *Método de ditizona-carbamato* (A.O.A.C.). (1)

La difeniltiocarbazona o ditizona, es un sólido de color negro purpúreo, que en solución forma compuestos coloridos con diferentes metales pesados entre los cuales se encuentra el Cu. Existen dos formas tautoméricas postuladas para este reactivo, la forma enol y la forma ceto, siendo esta última la que reacciona con el Cu. Bajo ciertas condiciones de oxidación, la ditizona pasa a su forma oxidada que es la difenilcarbodiazona, que siendo de color amarillo interfiere en esta determinación. Para eliminar tal compuesto, se aprove-

cha que la ditizona es soluble en solución acuosa en medio amoniacal, mientras que la difenilcarbodiazona no lo es en estas condiciones. La separación del Cu del extracto original se hace a un pH de 2.5, con lo cual se elimina el Zn (que no es extraído a este valor de pH), que es el elemento que más interfiere.

El dietilditiocarbamato de sodio es un reactivo más específico que la ditizona para el Cu, por lo que se emplea posteriormente para desarrollar el compuesto colorido, una vez hecha la extracción. Esta reacción es muy sensible para el Cu y no es afectada dentro de un límite de pH de 5.7 a 9.2. En este método interfieren varios metales, entre los cuales está el Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, entre otros, que se eliminan en el transcurso de la técnica. El Ni y el Co interfieren cuando están presentes en el orden de 10 μg con 10 μg de Cu, pero ordinariamente las cantidades existentes de estos elementos en los extractos son menores de 1 μg. El Fe y el Al se precipitan como hidróxidos al agregar NH_4OH hasta un pH de 8.5.

Los reactivos empleados son: a) agua deionizada; b) HCl, bidestilado; c) CCl_4, bidestilado; d) NH_4OH, 6 *N*, bidestilado; e) NH_4OH, 0.01 *N*; f) reactivo de ditizona; g) reactivo de carbamato; h) solución reguladora de citrato de amonio al 25%; i) solución de KI al 2%.

Método:

Se toma una alícuota de 10 ml de la solución del extracto y se vacía en un embudo de separación; se añaden 5 ml de la solución de citrato de amonio y se agrega NH_4OH, 6 *N* hasta pH de 2.5, utilizando azul de timol como indicador. Se añaden exactamente 5 ml de la solución de ditizona, se agita durante 5 min y se transfiere la fase de tetracloruro a un embudo de separación limpio; se repite la extracción de la misma manera y se combinan las dos porciones; en la fase acuosa queda el Zn. Se adiciona a la solución Cu-ditizona, 10 ml de la solución ácida de KI y se agita durante 2 min para eliminar el Bi y otros metales que forman complejos con el ion yoduro. Se transfiere la fase Cu-ditizona a un embudo de separación limpio y se libera el exceso de ditizona con 50 ml de NH_4OH, 0.01 *N* y agitación durante 1 min. El Cu en este punto se puede determinar como ditizonato o bien como carbamato; para este último procedimiento, se transfiere la fase Cu-ditizona a un vaso de precipitados de 100 ml, se añaden 0.5 ml de HNO_3 conc., se cubre con un vidrio de reloj y se evapora a sequedad en baño de vapor; se agregan 0.5 ml de HCl conc. y se evapora hasta que casi todo el HCl sea eliminado. Se enfría, se adicionan 10 ml de agua bidestilada y se calienta para eliminar todas las trazas de HNO_3. Se transfiere la solución resultante a un embudo de separación y se añade NH_4OH hasta un pH de 8.5 (se utiliza rojo de cresol como indicador). Se agregan exactamente 5 ml de la solución de carbamato y 10 ml de CCl_4; se agita durante 3 min y se deja reposar durante 15 min para separar bien las dos capas; se toma una alícuota de 5 ml de la solución de CCl_4 que contiene el complejo de Cu y se afora a 25 ml con CCl_4 para determinar el % de transmitancia a 4400 Å. Se estima la cantidad de Cu, comparando los resultados con una curva tipo de calibración, hecha de igual manera, con concentraciones de 0.0 a 1.0 ppm.

II. *Método de zincón.* (12)

El compuesto 2-carboxi-2'hidroxi-sulfoformazil-benzol, conocido como zincón, es un compuesto que en solución forma complejos con ciertos metales entre los cuales destacan el Cu y el Zn. Ambos compuestos son de color azul, sólo que mientras el de Zn es estable a un valor de pH comprendido entre 8.5 y 9.5, el de Cu lo es de 5.0 a 9.5, lo cual permite la determinación de ambos sin que haya mayor interferencia. Los límites óptimos de concentración de Cu en la solución problema se deben encontrar de 0.1 a 2.4 ppm. Para evitar las interferencias de Fe^{3+}, Co^{3+}, Zn^{2+}, etc., es necesario que el pH de la determinación sea de 6.8. La estabilidad del complejo es bastante buena, pues la absorbencia decrece más o menos en un 2% en un período de 24 h. La mejor relación entre el zincón y el Cu es de 1:1 a valores de pH de 5.2 y 9.0.

Los reactivos empleados son: a) reactivo de zincón; b) HCl, 1 *N*; c) NH_4OH, 2 *N*; d) solución reguladora de citrato de amonio.

Método:

Se toma una alícuota de 10 ml de la solución del extracto del fertilizante y se coloca en un matraz volumétrico de 50 ml; se añade una gota de fenolftaleína y se neutraliza a pH de 7.0 con NH_4OH conc. y se lleva a pH de 6.8 con 5 ml de la solución reguladora; posteriormente se adicionan 3 ml del reactivo de zincón y finalmente se lleva a un volumen de 50 ml. Se mide la densidad óptica del complejo formado a 6200 Å después de 30 min de haber agregado el reactivo. Se prepara una curva de calibración bajo el mismo procedimiento con cantidades comprendidas entre 0.0 y 1.0 ppm.

Por lo general, las cantidades de Co^{2+}, Mn^{2+}, y Cr^{3+}, normalmente presentes en fertilizantes, no son lo suficientemente grandes como para interferir en esta determinación. La interferencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} se evitan añadiendo citrato de amonio que se combina con ellos e impide que precipiten; de la misma manera se impide la formación del complejo Zn-zincón que pudiera formarse a este valor de pH. La interferencia de Fe^{3+} se evita con el fosfato de amonio de la solución reguladora.

III. *Método con versenato (sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético) usando cromazurol "S" como indicador.* (9)

Este método es volumétrico y se basa en el empleo de la sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético como medio para valorar cuantitativamente el Cu presente formando un complejo. Se emplea como indicador el cromazurol "S" que vira de azul a verde cuando la valoración ha terminado. Este método es muy exacto, pero sólo es sensible para cantidades mayores de 50 μg en la solución problema.

Para esta determinación, la extracción del Cu se hace con 50 g de muestra y 100 ml de H_2SO_4 conc. mezclados con 100 ml de HNO_3 conc. siguiendo la técnica de extracción del oligoelemento según el A.O.A.C. (1). En esta determinación interfieren principalmente el Fe^{3+} y el Al^{3+}, pero ambos son eliminados por precipitación con NH_4OH. La determinación se debe hacer a un pH de 6.0 y para obtener este valor de pH se utiliza una solución reguladora de acetato de sodio. Es importante señalar que la determinación de Cu por este método es

para la forma cúprica que se obtiene durante la digestión con HNO_3.

Los reactivos necesarios para esta determinación son: a) solución de NH_4OH para análisis; b) solución acuosa al 0.4% de cromazurol "S"; c) HNO_3 conc. para análisis; d) solución de acetato de sodio, 2 *M*; e) agua bidestilada; f) solución 0.001 *M* de versenato.

Método:

Se toma una alícuota de 50 ml de la solución ácida del problema y se le añade suficiente NH_4OH hasta la formación de la tetramina de cobre de color azul intenso; en este momento se precipitan los hidróxidos de fierro y de aluminio. Se filtra la solución problema para eliminar los hidróxidos y se prueba en el filtrado si no hay posterior precipitación con una adición de hidróxido de amonio y en caso positivo se repite la precipitación como en el caso anterior; en seguida se lava con solución ligeramente amoniacal, para arrastrar todos los restos de cobre que pudieran haber quedado en el precipitado; se recoge todo el filtrado en un matraz y se evapora para eliminar todo el exceso de amoníaco que interfiere cuando se encuentra en grandes cantidades. Se añaden 5 ml de la solución 2 *M* de acetato de sodio, con lo cual el pH debe quedar a 6.0 y en seguida 0.3 ml de la solución del indicador que forma un complejo de color azul de Cu-cromazurol "S". Se titula con solución de versenato 0.001 *M* hasta que se obtenga un cambio de coloración de azul a verde (8). Los cálculos se basan considerando que 1 ml de la solución de titriplex 0.001 *M* equivale a 63.54 μg de Cu.

IV. *Método con versenato empleando murexida como indicador.*

Este método también es volumétrico y se adapta especialmente para microvaloraciones, pero tiene el inconveniente de que interfieren muchos metales. Para separar el Cu de todas las interferencias es necesario usar resinas de intercambio iónico y en este caso se emplea la resina aniónica DOWEX — AGL-X8 (de 50 a 100 mallas). Se prepara la columna de más o menos 25 cm de largo por 1.5 cm de diámetro y se llena con la resina que se hace compacta mediante arrastre de agua deionizada.

Los reactivos empleados por este método son: a) solución de hidróxido de amonio 1:5 con agua deionizada; b) cloruro de amonio para análisis; c) solución de murexida al 1% en NaCl, en forma sólida ambos; d) HCl conc. para análisis; e) solución 0.0001 *M* de versenato; f) solución de HCl 3 *M*; g) solución de HCl 1 *M*; h) solución de KCl 1 *M*.

Método:

Se toma una alícuota de 50 ml de la solución problema y se vacía lentamente en la columna para que la resina adsorba todos los iones metálicos del problema. Una vez que ha pasado toda la solución, el cobre se eluye con HCl 3 *M* que se pasa lentamente a través de la columna y se recolecta en un matraz todo el líquido eluido. Se repite la operación hasta que el ion férrico pase a la parte inferior de la columna, lo cual indica que ya no hay Cu en el eluido; se prueba además una reacción positiva de Cu en el eluido. Se recolectan más o menos 50 ml y se tiene la solución problema lista para su determinación libre de interferencias.

La solución eluida con el cobre, se evapora casi a sequedad para eliminar todo el exceso de HCl; se añade suficiente solución de NH_4OH hasta formación de la tetramina de cobre, pero cuidando al mismo tiempo de no rebasar el pH de 8.0 y al efecto se agrega cloruro de amonio como amortiguador. En seguida se ponen unas gotas del indicador y se titula con la solución 0.0001 *M* de versenato, hasta que el color amarillo naranja formado inicialmente vire a un color violeta intenso (6).

Los cálculos se hacen tomando en cuenta que 1 ml de la solución 0.0001 *M* del versenato equivale a 6.354 μg de Cu.

V. *Método de la neocuproína.* (15)

La 2,9-dimetil-1, 10-fenantrolina o neocuproína se puede considerar como un agente específico para la forma cuprosa. De trabajos anteriores (15) se ha encontrado que este método es sensible para cantidades inferiores a 0.05 μg de Cu. La neocuproína reacciona con el ion cuproso a valores de pH 3 a 10 y forma un complejo colorido que va desde el amarillo pálido hasta un naranja brillante, según sea la concentración de Cu. Para obtener mejores resultados, el pH de la solución problema debe estar entre 6 y 7. La neocuproína se añade al problema y el complejo colorido que se forma se extrae con cloroformo en donde es extraordinariamente soluble. La equivalencia molecular de neocuproína con el ion

TABLA I

MÉTODOS

Muestra	I	II	III	IV	V
1	1.5	—	—	—	2.5
2	39.5	40	28.25	35	41.25
3	24	22	17.2	19.1	27.7
4	61	54.5	50.5	53.2	54
5	30	32.5	24.25	25.5	30
6	44.5	43	28.6	43	46
7	36.25	37	26.7	31.6	38
8	48	46	37	45.5	50
9	40	35	33	38	40
10	22.5	19.5	14.6	19.1	22.5
11	25	23	17.8	20.4	22.5
12	37	42.5	21.6	25.4	42.5
13	36.5	40	30.5	31.75	40
14	41.5	43	36	38	44
15	40	35	36.75	38	42.5
16	36.5	42	31.0	31.75	39
17	53	54.5	43.25	51	53.75
18	51.5	52	41.75	48.25	55
19	33	32.5	24.10	28.5	35
20	32.5	28	22.9	25.4	31.25
21	34	30	24.10	28	35
22	46	50	41.25	44.5	52.5
23	30.5	28	21.6	25.4	30
24	29	30	19.7	22.25	27.5
25	30.5	35	19.1	25.4	32.5
26	29.5	30	24.8	26.6	30
27	27.5	22.5	19.1	21.6	25
28	23.5	22.0	16.55	22.8	20
29	28.5	32	19.1	24.1	27.5
30	32.5	30	24.1	31.0	32.5

Los resultados están dados en ppm.

cuproso en el complejo de color naranja brillante es de dos moles del reactivo por uno de ion cuproso (15).

Los reactivos que se usan en esta determinación son: a) solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10%; b) solución de citrato de sodio al 30%; c) NH_4OH conc.; d) solución de neocuproína al 10% en alcohol absoluto; e) cloroformo para análisis; f) solución tipo de Cu de 100 ppm; g) solución tipo de Cu de 10 ppm.

Método:

Se toma una alícuota de 10 ml de la solución problema del extracto (el extracto se hace con 10 g de muestra por el método ya señalado (1). Se coloca en un embudo de separación y se añaden 5 ml de la solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10% para reducir el ion cúprico a cuproso; se agregan 10 ml de la solución al 30% de citrato de sodio con lo cual se eliminan algunos elementos que forman complejos con este reactivo. Se añade suficiente NH_4OH hasta un valor de pH de 6 a 7 con ayuda de papel pH. Se agregan en seguida 10 ml de la solución de neocuproína al 0.1% en alcohol absoluto; se agita durante 30 s con 10 ml de cloroformo y se deja reposar durante 5 min para que se separen bien las capas. Se separa la fase de cloroformo, que es la que contiene el complejo de Cu-neocuproína y se le determina el % de transmitancia a 4540 Å y el resultado se compara con una curva tipo hecha de igual forma usando concentraciones de 1 a 10 ppm de Cu.

Resultados

La Tabla I muestra los resultados obtenidos por cada uno de los métodos empleados.

Se ve que el contenido de Cu en las muestras analizadas es muy variable, porque los fertilizantes empleados son materia prima de origen diferente, o bien mezclas de composición variable.

Las cantidades encontradas por el método de ditizona-carbamato, varían de 1.5 ppm en la muestra número 1 (K_2SO_4) de la Viga Cloromex, hasta 61 ppm encontradas en el $(NH_4)_2SO_4$ de Guanos y Fertilizantes.

En los otros 4 métodos, las cantidades encontradas presentan una variación más o menos parecida, tomando en cuenta las variantes de cada método. El de la ditizona-carbamato se da como referencia de punto de comparación, por ser un método oficial.

Se puede observar en la misma tabla, que la mayoría de las muestras presentan un contenido medio de 20 a 40 ppm.

Se hicieron recuperaciones para los métodos colorimétricos de ditizona-carbamato, zincón y neocuproína. Los resultados aparecen en la Tabla II.

De la Tabla II se observa que el método de ditizona-carbamato, da porcentajes de recuperación bastante buenos dentro de los límites de 0.3 a 0.8 ppm, siendo mayor el porcentaje de recuperación en un solo caso y a concentración de 0.2 ppm; da un % de recuperación bajo a un valor también bajo de contenido de Cu, que es de 0.1 ppm.

De la misma tabla se observa para el caso del zincón, que existe un aumento gradual en cuanto al % de recuperación, desde 0.3 a 0.8 ppm. A valores bajos de contenido de Cu, se observa también menor % de recuperación.

En el caso del método de la neocuproína, se utilizan valores superiores a 1 ppm, porque a concentraciones menores, se registra mayor variación, puesto que los resultados caen dentro de una área muy pequeña de la curva tipo.

Se observa que el % de recuperación para este método es más uniforme, pues no da una gran variación de valores, obteniéndose buenos resultados a valores superiores a 1 ppm, hasta 6 ppm.

Tabla II

Recuperación de los métodos colorimétricos, con una mezcla de 5 ml de solución con 1 ppm de Fe y 5 ml de solución con 1 ppm de Zn

Método Ditizona-Carbamato			
No.	Cu^{2+} añadido en ppm	encontrado	% recuperación
1	0.1	0.085	85
2	0.2	0.225	112.5
3	0.3	0.305	101.5
4	0.4	0.39	97.5
5	0.5	0.5	100
6	0.6	0.62	103.5
7	0.7	0.695	99.2
8	0.8	0.795	99.2

Método Zincón			
Nº	añadido	encontrado	% recuperación
1	0.1	0.08	80
2	0.2	0.17	85
3	0.3	0.28	93.5
4	0.4	0.37	92.5
5	0.5	0.47	94
6	0.6	0.58	96.75
7	0.7	0.69	98.5
8	0.8	0.8	100

Método Neocuproína			
Nº	añadido	encontrado	% recuperación
1	1	0.95	95
2	2	1.9	95
3	3	2.95	98.5
4	4	3.925	98
5	5	5.05	101
6	6	6.1	101.5

Al hacer una comparación entre los 3 métodos, se observa que el método de la neocuproína es el más exacto en cuanto a resultados obtenidos de % de recuperación, tomando en cuenta que los contenidos son mayores y por tanto es menor el margen de error que se pudiera encontrar.

Al hacer un análisis comparativo entre el método de ditizona-carbamato (tomándolo como punto de comparación) y el método de zincón, con respecto a estos resultados, no se observa una gran diferencia entre ambos métodos, si se hace sobre la misma variación de concentraciones que van de 0 a 1 ppm.

Discusión y conclusiones

En general se observa que los métodos colorimétricos de zincón y neocuproína, dan resultados bastante exactos en comparación al método de ditizona-carbamato y no se observa gran diferencia entre los resultados de ellos.

Comparando más a fondo, se encuentra que existe una mayor correlación de valores entre los métodos de ditizona-carbamato y neocuproína, pues dan valores iguales o casi iguales entre sí, además de que este último método es bastante fácil y accesible de realizar, ya que dicho reactivo es casi específico para Cu (15) en forma cuprosa, en condiciones adecuadas ya especificadas en la técnica.

Los resultados obtenidos por el método de zincón con respecto al método de ditizona-carbamato, también son muy buenos, pero aquí hay más manipulación de la muestra y por tanto mayor posibilidad de error, como lo muestran los valores que en algunos casos son un poco menores.

Los métodos volumétricos de la murexida y el cromazurol "S" dan diferencias mayores con relación al método colorimétrico de ditizona-carbamato.

De la comparación entre los 2 métodos volumétricos, resulta que el cromazurol "S" tiene diferencias con respecto al método comparativo hasta de 16 ppm como es el caso de la muestra número 6 (DAP) de Guanos y Fertilizantes; se puede atribuir esta diferencia del método, a la extracción del Cu del fertilizante, que se hace con 50 g de muestra y 200 ml de solución extractora que no da una relación adecuada de dilución.

El método volumétrico de la murexida es más exacto que el del cromazurol "S". Se observa en los resultados obtenidos que tiene mayor sensibilidad; sin embargo, existe un inconveniente en este método, debido a las interferencias de gran cantidad de iones metálicos, los cuales es necesario separar por medio de resinas de intercambio iónico, que puede dar lugar a pérdidas de Cu durante la manipulación, como se comprueba por los valores más bajos de los resultados que aparecen en la Tabla I.

Observando los resultados del método de ditizona-carbamato, se puede decir que las muestras provenientes de Guanos y Fertilizantes presentan un mayor contenido de Cu que las provenientes de La Viga Cloromex.

En general no hay muestras con bajo contenido de Cu, a excepción de la muestra número 1 (K_2SO_4) de La Viga Cloromex, que sólo aporta de 1.5 a 2.5 ppm.

La mayoría de los resultados están en una razón de contenido medio, que fluctúa entre 20 y 40 ppm, lo que da un contenido de 20 a 40 g de Cu por tonelada de fertilizante puro, que equivaldría a una cantidad de 50 a 100 g de $CuSO_4$ por tonelada de fertilizante.

En general, la forma en que se aplica el Cu sobre los cultivos, o al suelo, es como $CuSO_4$ asperjado en soluciones foliares y no mezcladas con los fertilizantes directamente, pues podría formarse el fosfato que es muy insoluble.

En general se añaden de 50 a 75 Kg de $CuSO_4$ por hectárea de cultivo (7), y al comparar el aporte que dan los fertilizantes con el Cu determinado, se observa que sería necesario agregar 665 ton de fertilizante por hectárea para que suministraran una equivalencia de 50 Kg de $CuSO_4$, lo que de ninguna manera es realizable por su costo y la cantidad de nitrógeno, fosfato y potasio que se adicionarían al suelo.

Las muestras con 40 ppm de Cu o menos, se pueden considerar de bajo contenido, porque su aporte en sí es raquítico.

En general los métodos volumétricos son bastante exactos para determinar cuantitativamente grandes cantidades de Cu presente en una muestra. A una de $CuSO_4$ (proveniente de Guanos y Fertilizantes) se le hizo igual extracción, pesando 2.5 g de la misma, resultando esto en un volumen final de 250 ml, la que al ser analizada dio un contenido de Cu de 0.6035, que en comparación con una muestra de $CuSO_4$ para análisis, que dio un contenido de 0.633 g de Cu, muestra una gran exactitud. Se puede considerar que la diferencia en los resultados se debe a las impurezas que contienen por lo general las muestras de ferti-

lizantes (se consideró la muestra como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Se concluye de los resultados obtenidos que el método de neocuproína se puede recomendar para determinar cantidades pequeñas de Cu con bastante seguridad, porque da resultados muy exactos, además de que es bastante rápido; se hace necesario recomendar que todo el material de trabajo esté completamente seco, pues el agua produce turbiedad en la solución de lectura y los datos resultan alterados.

El método del zincón también da resultados satisfactorios y se puede recomendar con seguridad, aunque es un poco más laborioso.

En general los métodos volumétricos de cromazurol "S" y murexida resultan mejor para analizar muestras con mayor contenido de Cu.

D. J. Nava
y
J. L. Camacho

Departamento de Química, ENCB
Instituto Politécnico Nacional, México, D. F.

Bibliografía

1. A.O.A.C. Official Methods of Analysis. 9ª ed. Washington, (1960).

2. Chapman, H. O. y P. F. Pratt, Methods of Analysis for Calif. Press. Riverside, Calif., (1961).

3. Cheng, L. K. y H. R. Bray, Two Specific Methods of Determining Copper in Soils and Plant Material. *Anal. Chem.* **24**, 371 (1955).

4. Collings, H. G., Comercial Fertilizers, 5ª ed., pp. 327-363. McGraw Hill Book Co. Inc., Nueva York, (1955).

5. Gilbert, E. y A. Frank, Mineral Nutrition of Plants and Animals and the Balance of Life. Univ. of Oklahoma Press, Oklahoma, (1957).

6. Heilbrom, I. M., Dictionary of Organic Compounds, Vol. II. Oxford University Press, Nueva York, (1943).

7. Jackson, M. C., Análisis Químico de Suelos. Ed. Omega, Barcelona, (1964).

8. Lewis, J. y R. G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry. Interscience Publishers Inc., Nueva York, (1960).

9. Métodos Complejométricos de Valoración con Titriplex III, 3ª ed., Merck, Darmstad, (1968).

10. Reactivos Orgánicos para el Análisis Inorgánico. 3ª ed., Merck, Darmstad, (1968).

11. Pratt, P. F. y G. R. Brandford, Separation and Determination of Total Copper and Zinc in Soils. *Soil Sci.* **22**, 399 (1953).

12. Rush, R. M. y J. M. Yoe, Colorimetric Determination of Zinc and Copper with Zincon. *Anal. Chem.* **26**, 1345 (1954).

13. Sauchelli, U., Chemistry and Technology of Fertilizers. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, (1960).

14. Silverman, C. y M. E. Shilder, Spectrophotometric Determination Using Chrome Azurol S. *Anal. Chem.* **31**, 152 (1959).

15. Smith, G. F. y W. H. McCurdy, 2,9-Dimethyl-1,10-phenantroline, New Specific in Spectrophotometric Determination of Copper. *Anal. Chem.* **24**, 371 (1952).

16. Swaine, J. D., The Trace Element Content of Soils. Commonwealth Agricultural Bureau, Londres, (1953).

17. Theis, M., Direct Titration with EDTA (Complexon III). *Z. Anal. Chem.* **144**, 106 (1953).

18. Tisdale, J. L. y W. Nelson, Soil Fertility and Fertilizers. The Macmillan Co., Nueva York, (1966).

19. Viro, P. J., Use of EDTA in Soil Analysis, *Soil Sci.* **79**, 459 (1955).

20. Vogel, A. I., A Text Book of Quantitative Analysis, pp. 425, 902, 1166. Longmans, Londres, (1962).

21. Wehber, P., Chelatometric, VII. *Z. Anal. Chem.* **149**, 419 (1956).

22. Zamarripa, E., Contenido de oligoelementos en fertilizantes comerciales. Tesis, E.N.C.B. (IPN), México, (1962).

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 147-157, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

SOBREVIDA DE CULTIVOS DE LEUCOCITOS HUMANOS NORMALES REESTIMULADOS CON FITOHEMAGLUTININA

RESUMEN

La presente comunicación muestra que aún bajo los efectos de la reestimulación con fitohemaglutinina, los cultivos de leucocitos humanos normales no mantienen el ritmo de proliferación existente al 3er. día. En los cultivos reestimulados, así como también en los normales, los blastos y células mitóticas representan al 6º día sólo un 60% de la población observada al 3er. día, mientras que la proporción de células binucleadas se incrementa unas diez veces. Al 9º día la proliferación se hizo prácticamente nula en todos los cultivos.

SUMMARY

The present report shows that even under the effect of restimulation with phytohaemagglutinin, cultures of normal human leucocytes do not maintain the rate of proliferation that is found at the 3rd day of culture. At the 6th day of normal and restimulated cultures, blasts and mitotic cells represents only a 60% of the population existing at the 3rd day, while the proportion of binucleate cells increases about ten times. At the 9th day, there is practically no proliferation in all cultures.

Es ya conocida la escasa sobrevida de los cultivos de leucocitos humanos estimulados con fitohemaglutinina (Moorhead, 1962; Mellman, 1965). Durante el curso de experiencias tendientes a obtener una sobrevida más prolongada de los cultivos, hemos recurrido a nuevas administraciones de fitohemaglutinina, sobre la base de que en organismos unicelulares, por ejemplo, el efecto estimulante puede durar varias generaciones cuando este agente se mantiene presente (Zech, 1966).

Los cultivos fueron realizados de acuerdo al método de Moorhead (1960), empleándose fitohemaglutinina como extracto acuoso de *Phaseolus vulgaris,* preparado según la técnica de Astaldi (1962). Al 3er. día se dividieron los 10 ml del cultivo, completándose nuevamente hasta el volumen original con medio TC 199 (Difco), y agregándose 1 ml y 1.5 ml respectivamente de fitohemaglutinina. Al 6º día el contenido de los frascos fue nuevamente dividido, completándose el volumen con medio TC 199. En este momento se agregó fitohemaglutinina según la siguiente dosificación: 1 y 2 ml a los frascos que procedían del cultivo con 1 ml de fitohemaglutinina, y 3 y 4 ml a los provenientes del cultivo con 1.5 ml de fitohemaglutinina. Igualmente se utilizaron cultivos testigos, estimulados solamente una vez en el momento de la siembra. Los extendidos se realizaron al 3er., 6º y 9º días con el sedimento de centrifugación de 1 ml de cultivo, coloreándose con May-Grünwald-Giemsa, y haciéndose los recuentos sobre un total de 1,000 células por preparación.

Tanto los blastos como las células mitóticas fueron abundantes en los cultivos de 3 y de 6 días, con o sin reestimulación, y alcanzaron los valores promedio siguientes: al 3er. día, 50% de blastos y 5% de mitosis, y al 6º día, 30% de blastos y 3% de mitosis. La morfología de los distintos elementos de la población celular, correspondió a lo previamente descrito por Elves y Wilkinson (1962), Marshal y Roberts (1963), Cooper y col. (1963), Tanaka y col., (1963) y Chalmers y col., (1966). Al 9º día la celularidad de los cultivos disminuyó en forma considerable, —independientemente de la dosis de fitohemaglutinina—, existiendo por el contrario una gran cantidad de desechos celulares y de células picnóticas.



Fig. 1.—A, C: Células blásticas binucleadas; B: Célula binucleada picnótica; D: Célula tetranucleada. Las fotografías fueron obtenidas con objetivo 100 ×, ocular 5 × y aumentadas en la misma proporción.

Un fenómeno de interés lo constituyó la aparición en los cultivos reestimulados de células binucleadas (Fig. 1) en una proporción creciente. Como promedio, mientras que al tercer día observamos un 0.4% de células binucleadas, al 6º día su cantidad aumentó al 5%, encontrán-

dose además algunas células binucleadas picnóticas, trinucleadas, tetranucleadas y anafases tetrapolares. Estas alteraciones no dependen de la acción de agentes colchicínicos, dado que éstos nunca fueron agregados.

El mecanismo de acción de la fitohemaglutinina es todavía poco conocido, pero está probablemente relacionado con su entrada al núcleo (Michalowski y col., 1964) y con la liberación de represores genéticos (Killander y Rigler, 1965; Agrell, 1966; Burton, 1968). La falta de respuesta a la restimulación con fitohemaglutinina podría depender por lo tanto de una falta de su actividad sobre las células blásticas. Por otra parte, la concentración elevada de fitohemaglutinina inhibe la síntesis de ADN y ARN (Salzman y col., 1966), lo cual también conduce a la detención de la proliferación.

La presencia de células binucleadas en escasa cantidad en los cultivos de más de tres días, ya ha sido comunicada (Bachmann y col., 1965), y el incremento de estas células, y de las tri y tetranucleadas en los cultivos reestimulados con fitohemaglutinina, podría deberse tanto a una inhibición de la citocinesis en algunas telofases, como a la distribución anormal de cromosomas originada en anafases tri y tetrapolares.

Agradecimientos: Uno de los autores (J.C.S.), agradece el apoyo brindado por LALCEC (Liga Argentina de Lucha contra el Cáncer) para la realización de este trabajo.

J. C. STOCKERT[1]
y
J. LISANTI[2]

[1] Insttiuto de Investigaciones Hematológicas,
Academia Nacional de Medicina,
Buenos Aires, Argentina.

Dirección actual: Sección de Citología,
Instituto de Biología Celular,
Madrid 6, España.

[2] Departamento de Genética,
Instituto de Oncología "Miguel H. Roffo",
Buenos Aires, Argentina.

BIBLIOGRAFÍA

AGRELL, I. P. S., The mitogenetic action of phosphate and phytohaemagglutinin on free-living amoeba. *Exptl. Cell Res.* **43**, 694 (1966).

ASTALDI, G., E. STROSSELLI y S. SAULI, Le cellule emiche nella ricerca citogenetica. *Haematologica* **47**, 1 (Supl.) (1962).

BACHMANN, A. E. y A. J. L. MACARIO, El cultivo de linfocitos periféricos humanos en inmunología. *Medicina* (Bs. Aires), **25**, 380 (1965).

BURTON, D. W., Initial changes in the deoxyribonucleoprotein complexes of kangaroo lymphocytes stimulated with phytohaemagglutinin. *Exptl. Cell Res.* **49**, 300 (1968).

CHALMERS, D. G. *et al.*, Inmunologically stimulated human peripheral blood lymphocytes *in vitro*. I. Morphological changes. *Int. Arch. Allergy* **30**, 83 (1966).

COOPER, E. H., P. BARKHAN y A. J. HALE, Observations of the proliferation of human leucocytes cultured with phytohaemagglutinin. *Brit. J. Hematol.* **9**, 101 (1963).

ELVES, M. W. y J. F. WILKINSON, Effects of phytohaemagglutinin on the morphology of cultured leucocytes. *Nature* **194**, 1257 (1962).

KILLANDER, D. y R. RIGLER, JR., Initial changes of deoxyribonucleoprotein and DNA synthesis of nucleic acid in phytohaemagglutinine-stimulated human leucocytes *in vitro*. *Exptl. Cell Res.* **39**, 701 (1965).

MARSHALL, W. J. y K. B. ROBERTS, The growth and mitosis of human small lymphocytes after incubation with a phytohaemagglutinin. *Quart. J. Exptl Physiol.* **48**, 146 (1963).

MELLMAN, W. J., Human peripheral blood leucocyte cultures, (en) Human chromosome methodology, J. J. Yunis, Ed. Academic Press, Nueva York, p. 21, (1965).

MICHALOWSKI, A. *et al.*, Cellular localization of the mitogenic principle of phytohaemagglutinin in leucocyte cultures. *Exptl. Cell Res.* **34**, 417 (1964).

MOORHEAD, P. S., The blood technique and human chromosomes. *Symposium Mammalian Tissue Culture Cytol.* São Paulo, 1962.

MOORHEAD, P. S. *et al.*, Chromosome preparations of leucocytes cultured from human peripheral blood. *Exptl. Cell Res.* **20**, 613 (1960).

SALZMAN, N. P., M. PELLEGRINO y P. FRANCESCHINI, Biochemical changes in phytohaemagglutinin stimuled human lymphocytes. *Exptl. Cell Res.* **44**, 73 (1966).

TANAKA, Y. *et al.*, Transformation of lymphocytes in cultures of human peripheral blood. *Blood* **22**, 614 (1963).

ZECH, L., The effect of phytohaemagglutinin on growth and DNA synthesis of some protozoa. *Exptl. Cell Res.* **44**, 312 (1966).

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 159-160, México, D. F., 15 de mayo de 1972.

METODO PARA DETERMINAR ACTIVIDAD ANTIINFLAMATORIA

RESUMEN

Se describe un método sencillo para demostrar la acción antiinflamatoria de fármacos y hormonas. Se valora la influencia de diversos factores sobre la magnitud de la respuesta flogística. Se muestra el efecto del acetato de cortisona, del ácido acetil salicílico y del dimetil sulfóxido, y se obtienen las curvas dosis-efecto con acetil salicilato de calcio, dexametasona y dimetil sulfóxido.

Aunque existen numerosos métodos para valorar la actividad antiinflamatoria (1-5), en el presente trabajo se ha desarrollado un método sencillo que permite demostrar la actividad de compuestos antiinflamatorios de estructura química tan diversa como son los corticoides, salicilatos y sulfóxidos.

Este método consiste en provocar una reacción inflamatoria por medio de la implantación de un cuerpo extraño (fragmento de cartulina) en la pared abdominal. La magnitud de la reacción se mide por el aumento de peso de la región inflamada, comparada con el peso de la región contralateral que sirve de testigo.

MATERIAL Y MÉTODO

Se utilizaron ratones de procedencia CF, y ratas de origen Wistar de la colonia del Departamento de Farmacología de la Facultad de Medicina de la U.N.A.M.

Para provocar la reacción inflamatoria se implantaron subcutáneamente fragmentos redondos de cartulina imitación tela (tarjetas de visita) de 21 mg/cm² y 5 mm de diámetro; también se probaron otros materiales de la misma forma y dimensiones.

La implantación del cuerpo extraño se efectuó bajo anestesia superficial con éter, a través de una incisión practicada en la región xifoidea. Después de despegar la piel mediante disección roma, se introdujo el cuerpo extraño hasta la mitad caudal del abdomen a un lado de la línea media (véase Fig. 1A).

Se eligió la pared abdominal anterior como sitio de implantación en lugar de la región dorsal utilizada por otros autores (1) por la posibilidad de medir la inflamación en todo el espesor de la pared, siendo así el método más reproducible. Se suturó la incisión y se administró el fármaco.

Después de un lapso adecuado, el animal fue sacrificado mediante concusión cerebral. Se cortó el pelo del abdomen con rasuradora eléctrica y se escindió la pared abdominal abarcando la mayor extensión posible. Sobre una base de corcho cubierta con papel filtro humedecido con solución salina fisiológica, se extendió la pared abdominal con la serosa hacia arriba y se fijó con alfileres ejerciendo una ligera tracción. La uniformidad de ésta se logra procurando conservar la simetría de los vasos visibles macroscópicamente (Fig. 1B).

Con un sacabocado (perforador de tapones, Fig. 1C) de 9 mm de diámetro, se escindió el lugar implantado cuidando que el cuerpo extraño quedara centrado.

En forma similar se obtuvo un segmento de la región simétrica contralateral y se pesaron cada uno de los fragmentos así obtenidos por separado. A la diferencia de peso se restó el del material implantado. El valor resultante traduce la magnitud de la respuesta inflamatoria.

La distribución de los animales entre los grupos que recibirían diferentes tratamientos se llevó a cabo a manera de obtener lotes con pesos corporales homogéneos.

Se utilizaron como fármacos de prueba: acetato de cortisona y dexametasona (Merck Sharp and Dhome), ácido acetil salicílico y acetil salicilato de calcio (Salicilatos de México) y dimetil sulfóxido puro (Fluka AG Buch S. G.), que fueron administrados mediante inyección subcutánea.

Tanto los pesos corporales de los animales utilizados, como la magnitud de la respuesta inflamatoria, se expresan por su promedio ± el error tipo de la media.

La significación estadística se estimó utilizando la prueba de t de Student-Fisher.

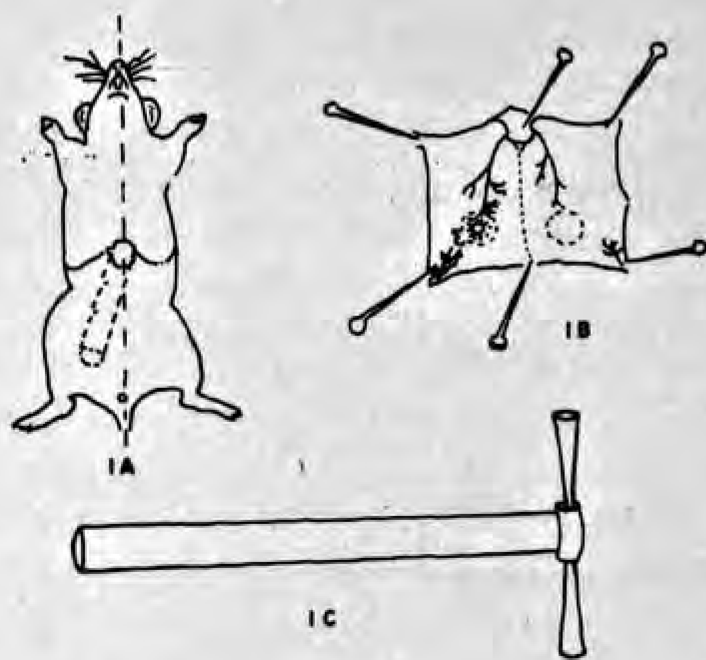


Fig. 1

RESULTADOS

Con el objeto de obtener una reacción inflamatoria de magnitud suficiente para poder observar el efecto antiinflamatorio de fármacos, se estudió la influencia del material implantado, de la duración del experimento y del material biológico utilizado.

Para demostrar la efectividad de la prueba se

utilizaron tres tipos de agentes antiinflamatorios, de estructura química diferente.

Influencia del material de implantación.—Se implantaron confetis de acetato de celulosa de 33 mg/cm², de polietileno de 139 mg/cm² y de cartulina de 21 mg/cm² en ratón macho, determinándose la magnitud de la respuesta 24 h después.

Como puede verse en la Tabla I, la cartulina produjo un incremento promedio en el peso de la región implantada, con relación a la región testigo de 50 mg, mientras que el polietileno y el acetato de celulosa produjeron incrementos de tan sólo 13 mg y 9.7 mg respectivamente, por lo que se escogió la cartulina para los experimentos subsecuentes.

TABLA I

INFLUENCIA DEL MATERIAL DE IMPLANTACIÓN

Material	n	Promedio de peso corporal en g±es	Promedio de resp. inflamatoria en mg±es
Acetato de celulosa	9	25±1.0	9.7±1.8
Polietileno	28	27±0.85	13±0.78
Cartón de lino	53	26±0.49	50±2.1

Material biológico: ratón macho.
Duración del experimento: 24 h.

El factor tiempo en la respuesta inflamatoria. Se estudio la magnitud de la respuesta inflamatoria en experimentos en los que el cuerpo extraño estuvo implantado durante 3.5, 4.5 y 24 h.

Como puede verse en la Tabla II la magnitud promedio de la reacción inflamatoria fue de 21 mg, 25 mg y 50 mg respectivamente.

TABLA II

EL FACTOR TIEMPO EN LA RESPUESTA INFLAMATORIA

Duración del experimento (horas)	n	Promedio de peso corporal en g±es	Promedio de resp. inflamatoria en mg±es
3.5	10	21±0.66	21±2.1
4.5	18	24±0.88	25±1.9
24	53	26±0.49	50±2.1

Material biológico: ratón macho.

Estos resultados muestran el aumento de peso del área inflamada en función del tiempo que duró la implantación del cuerpo extraño.

La respuesta inflamatoria fue de magnitud suficiente aún a las 3.5 h para poder observar la acción de fármacos antiinflamatorios de acción breve.

Influencia del material biológico en la respuesta inflamatoria.—Se provocó la reacción inflamatoria con este método en rata adulta, rata infantil, ratón macho, hembra intacta y ovariectomizada. El uso del ratón macho es recomendable por su facilidad de manejo, la reproducibilidad de los resultados, por requerirse cantidades pequeñas de las sustancias en estudio y por no presentar dificultades al corte de la pared abdominal.

La acción de fármacos antiinflamatorios.—Se probaron los siguientes compuestos: ácido acetil salicílico, acetato de cortisona y dimetil sulfóxido (DMSO). Los dos primeros compuestos se administraron una sóla vez por vía subcutánea en rata infantil macho en un experimento de 24 h de duración cuyos resultados aparecen en la Tabla III. El ácido acetil salicílico disminuyó la respuesta inflamatoria en un 26% ($P<0.01$), mientras que el acetato de cortisona la redujo en un 52% ($P<0.001$).

El DMSO se estudió en ratones machos en un experimento de 24 h por vía subcutánea. Como puede observarse en la Tabla IV, este compuesto redujo la respuesta inflamatoria en un 48% ($P<0.001$).

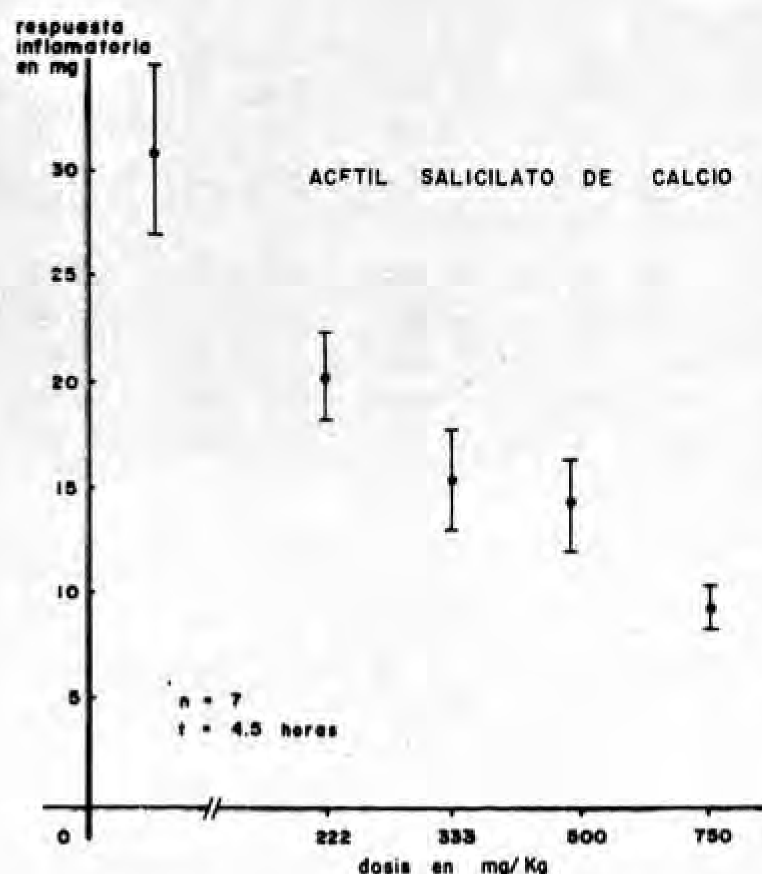


Fig. 2

Relaciones dosis-respuesta.—Se estudió la relación dosis-respuesta con tres fármacos: acetil salicilato de calcio, dexametasona y dimetilsulfóxido.

TABLA III

ACCIÓN ANTIINFLAMATORIA DEL ACETATO DE CORTISONA Y DEL ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO

Grupo	Tratamiento	Dosis por Kg	n	Promedio de peso corporal en g±es	Promedio de Resp. inflamatoria en mg±es	Reducción porcentual	P
I	Testigo		7	54±4.5	95±8.0		
II	Solvente ác. de sésamo	20 ml	10	56±3.1	82±4.1		
III	Acido acetil salicílico	500 mg	9	57±2.9	61±5.9	26%	<0.01
IV	Acetato de cortisona	100 mg	7	53±5.0	39±6.0	52%	<0.01

Material biológico: rata infantil macho.
Duración del experimento: 24 h.

TABLA IV

ACCIÓN ANTIINFLAMATORIA DE DMSO

Grupo	Tratamiento	Dosis por Kg	n	Promedio de peso corporal en g±es	Promedio de resp. inflamatoria en mg±es	Reducción porcentual	P
I	Sol. salina	10 ml	14	26±0.79	46±3.6		
II	DMSO	5 g c/12 h	14	25±0.73	24±1.6	48%	<0.001

Material biológico: ratón macho.
Duración del experimento: 24 h.

El acetil salicilato de calcio se estudió en un experimento que duró 4.5 h. Cada dosis se investigó en 7 ratones. Las dosis administradas y los resultados pueden observarse en la Fig. 2, donde se indica la respuesta inflamatoria promedio ± el error tipo de la media correspondiente a esa dosis.

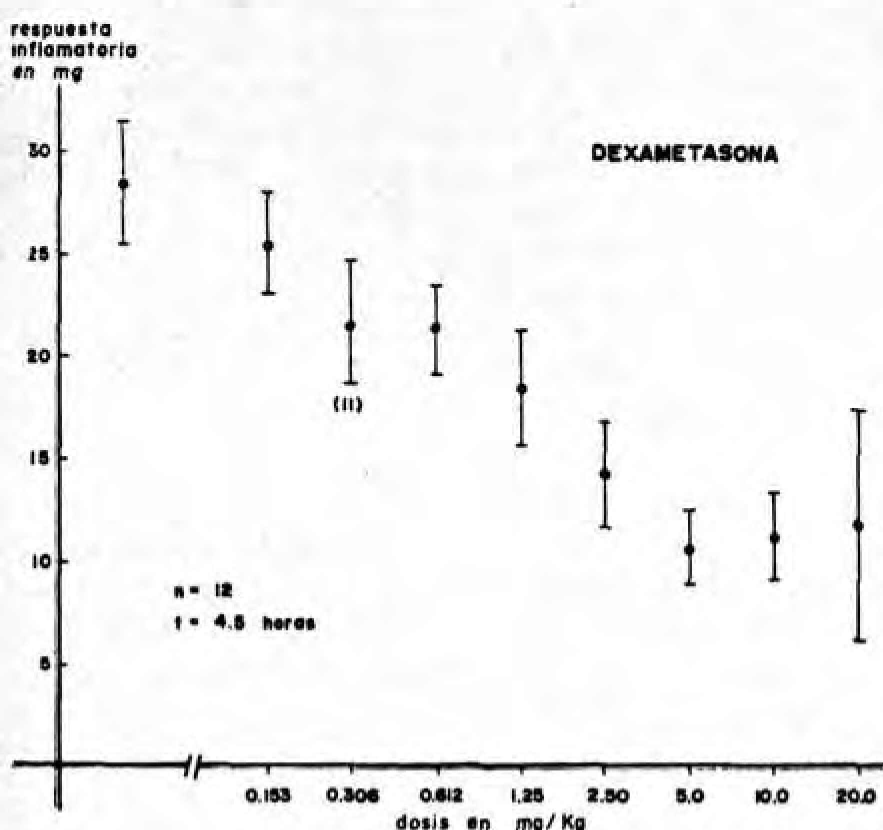


Fig. 3

La dexametasona se estudió también en experimentos (2) de 4.5 h de duración. Se utilizaron 12 ratones en total para cada dosis (excepto la dosis de 0.31 mg/Kg que se estudió en 11 ratones). Las dosis y las respuestas inflamatorias promedio ± el error tipo de la media pueden apreciarse en la Fig. 3.

El DMSO se estudió en un experimento de 3.5 h de duración, utilizando 7 ratones para cada dosis. En la Fig. 4 se pueden apreciar las dosis y las respuestas correspondientes expresadas en su promedio ± el error tipo de la media.

Con los tres fármacos estudiados se observa la disminución de la respuesta inflamatoria conforme se aumenta la dosis.

DISCUSIÓN

Una de las dificultades que se encuentran al valorar fármacos con posible acción antiflogística, es la elección de la prueba adecuada para el tipo de compuesto, ya que las pruebas de cuanti-

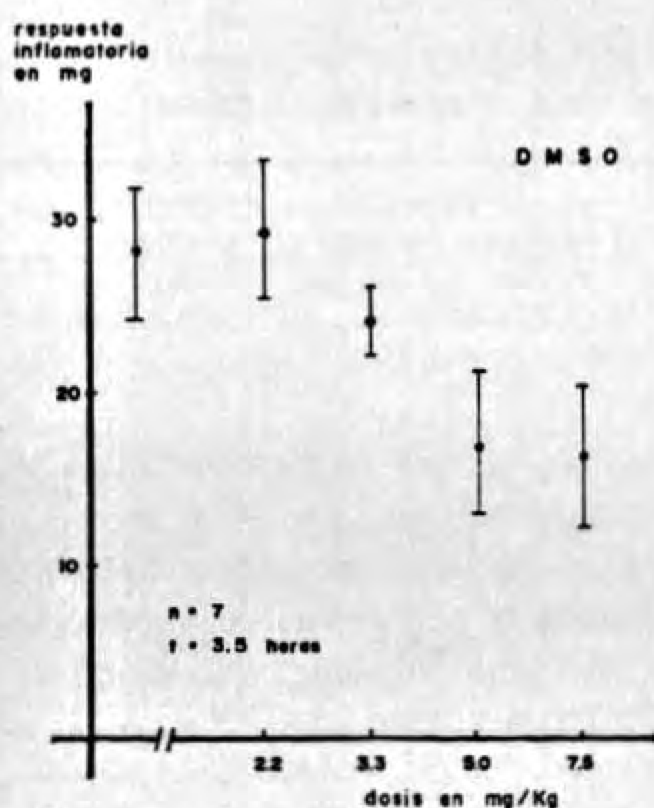


Fig. 4

ficación de edema, las de inducción de granuloma y las de otros tipos, no siempre son sensibles a distintas sustancias antiinflamatorias (2, 5). Una prueba sencilla como la que se describe, que es sensible a la acción antiinflamatoria de diversos tipos de compuestos, resulta de interés.

La limitación principal del método consiste en la imposibilidad de seguir el curso temporal del efecto farmacológico en un mismo animal por su necesario sacrificio.

J. M. Peón-Domínguez
N. Mendoza-Patiño
y
J. J. Mandoki

Departamento de Farmacología,
Facultad de Medicina,
Universidad Nacional Autónoma,
México, D. F.

Bibliografía

1. Winter, C. A., Nonsteroid Anti-inflammatory Agents, (en) Progress in Drug Research, Vol. 10, Jucker, Ed. Birkäuser Verlag, Basilea, (1966).
2. Dorfman, R. I., Corticoids, (en) Methods in Hormone Research, Vol. 11: Bioassay, R. I. Dorfman, Ed. Academic Press, Londres, (1962).
3. Silvestrini, B., Methods for the Study of Anti-inflammatory Drugs, (en) Methods in Drug Evaluation. P. Mantegazza y F. Piccini, Eds. North Holland Publ. Co., Amsterdam, (1965).
4. Turner, R. A., Screening Methods in Pharmacology, Academic Press Inc., Nueva York, (1965).
5. Rosenklide, H., Animal Techniques for Evaluating Anti-inflammatory Drugs in Animal and Clinical Pharmacology, (en) Techniques in Drug Evaluation. J. H. Nodine y P. E. Siegler, Eds. Year Book Medical Publisher Inc., Chicago, (1964).

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 161-164, México, D. F., 15 de mayo de 1972

DETERMINACION DE MATERIA ORGANICA EN AGUAS NEGRAS

Comparación entre los métodos: consumo biológico de oxígeno, permanganométrico, y gravimétrico

RESUMEN

Se comparan los tres métodos mencionados en el título, para determinar materia orgánica en muestras de aguas negras tomadas de dos rastros, señalando que en uno de ellos hay también procesamiento de carnes para salchichas. Los coeficientes de correlación fluctúan entre 0.74 y 0.84; sin embargo, los intervalos de confianza son muy amplios, lo que hace impredictibles los resultados de un método a otro. El estudio permite recomendar el método permanganométrico por sencillo y rápido, propio para rutina y también aplicable para el establecimiento de normas.

En la operación de plantas para tratamiento de aguas negras, es necesario, para su control, determinar la materia orgánica en solución y suspensión, para lo cual es común el empleo de los métodos mencionados en el subtítulo.

En el presente trabajo se recomienda uno de ellos por sencillo, rápido y preciso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos empleados son todos de calidad analítica.

Método del consumo biológico de oxígeno (CBO):

Las muestras se dejan reposar durante 2 h y el sobrenadante claro se emplea en las determinaciones, haciendo 3 diferentes diluciones, en general de 1:5 a 1:20.

Las diluciones se hacen con agua del servicio de la ciudad, pH = 7.0, pero libre de iones cobre y zinc y de cloro, porque inhiben la actividad microbiológica. Se airea hasta la saturación y se deja permanecer en la oscuridad durante tres semanas en frascos de 5 l que no estén del todo llenos. En este tiempo se supone que no debe haber consumo de oxígeno.

Se preparan generalmente tres diluciones; la muestra se pone a sifón en botellas de 2.5 l añadiendo el agua para diluir a 20°, y procurando tener un volumen mayor de 2,100 ml, ya que se miden 300 ± 0.2 ml en cada uno de 7 frascos de los llamados de oxígeno.

De acuerdo con el método modificado de Winkler (1), después de diluir se determina por duplicado el contenido de oxígeno de cada una de las diluciones; los otros 15 frascos restantes de oxígeno, perfectamente bien cerrados con tapón de vidrio esmerilado, se incuban a 20° durante 5 días.

Después de este período vuelve a determinarse el contenido de oxígeno en la siguiente forma: a cada frasco añádense 3 ml de solución de $MnCl_2$ al 40%, 3 ml de NaOH al 33% y 3 gotas de azida de sodio al 5%. Los reactivos son depositados con mucho cuidado en el fondo de los frascos, después se agitan y se dejan reposar; del sobrenadante transparente se toman con pipeta 200 ml. Al residuo se añade 1 g de KI sólido y 5 ml de HCl conc. En caso de haber iones Fe^{++} debe sustituirse el HCl por H_3PO_4 de 85%. Se dejan transcurrir 10 min y después se titula con $Na_2S_2O_3$ 0.01 *M*, empleando una solución de almidón como indicador.

Como también hay materia orgánica en el sobrenadante, ésta se determina añadiendo 10 ml de I_2 0.005 *M* y titulando 10 min después con $Na_2S_2O_3$ 0.01 *M*; este gasto debe considerarse en los cálculos finales.

$$\text{mg } O_2 = \frac{1000 \times 0.8 \times n}{V - 6}$$

n = ml solución de $Na_2S_2O_3$ 0.01 *M*.
V = volumen en la botella disminuido de 6 ml, volumen de los reactivos añadidos.

Si a representa los miligramos de O_2 en la muestra original, b los mg de O_2 en la muestra después de 5 días de incubación y m los ml de muestra en un litro de dilución, entonces,

$$CBO \text{ en mg } O_2/1 = \frac{100\,(a - b)}{m}$$

Método permanganométrico:

Se emplean matraces Erlenmeyer de 300 ml, muy bien lavados y tratados con una solución 0.0002 *M* de $KMnO_4$, ligeramente acidulada con H_2SO_4.

Se miden 10 ml de muestra en cada matraz y se añaden 90 ml de agua destilada y 5 ml de H_2SO_4 dil. 1:4. Se calienta hasta ebullición y se agregan 15 ml de $KMnO_4$ 0.002 *M* y continúa calentándose. Después de hervir durante 10 min exactamente, se añaden 15 ml de ácido oxálico 0.005 *M* y el calentamiento se prolonga hasta la completa decoloración. Titúlase en caliente con la misma solución de $KMnO_4$. Para verificar la solución de $KMnO_4$, la operación se repite añadiendo 15 ml de la solución valorada de ácido oxálico y volviendo a titular en caliente. En caso de que haya iones Fe^{++} y Mn^{++} en la solución problema, del resultado final en mg de $KMnO_4$, deben deducirse 0.44 mg por cada mg de ion Fe^{++} presente y 0.60 mg por cada mg de ion Mn^{++}.

Método gravimétrico:

Se evaporan a sequedad 200 ml de la muestra clarificada y el residuo se deseca a peso constante a 104° y posteriormente se calcina a 500-550°. La diferencia en pesos es materia orgánica.

Resultados

Se toman 23 muestras de agua negra de dos rastros; de ellas, 18 provienen del rastro que además de hacer el sacrificio del ganado, procesaba carne para la elaboración de salchichas. En ambas casas de matanza se sacrificaban en pesos iguales cantidades de ganado bovino y porcino.

Tabla I

Resultados de los métodos: x, gravimétrico; y, permanganométrico y z, consumo biológico de oxígeno (mg en 100 ml del problema)

Nº de muestra	mg materia orgánica x	mg $KMnO_4$ y	mg O_2 z
1	61	78	81
2	76	150	78
3	80	150	93
4	80	180	100
5	84	160	120
6	86	170	94
7	92	200	110
8	100	190	110
9	100	190	120
10	103	160	100
11	103	220	120
12	103	220	150
13	105	190	120
14	108	240	110
15	108	250	120
16	108	250	130
17	111	210	130
18	112	210	160
19	113	190	120
20	113	230	110
21	114	240	150
22	119	290	160
23	124	230	130

En la Tabla I se citan los resultados de los 3 métodos aplicados; de ahí se calculan la regresión lineal, los coeficientes de correlación y los intervalos de confianza al 95%. Ver Figs. 1, 2 y 3. En la Tabla II se resumen los resultados.

Discusión

Es de considerarse que los métodos que basan la determinación de la materia orgánica en su oxidación, muestran diferencias precisamente por la variabilidad de la materia orgánica en su susceptibilidad para ser oxidada. Por ejemplo, una muestra con grasa emulsio-

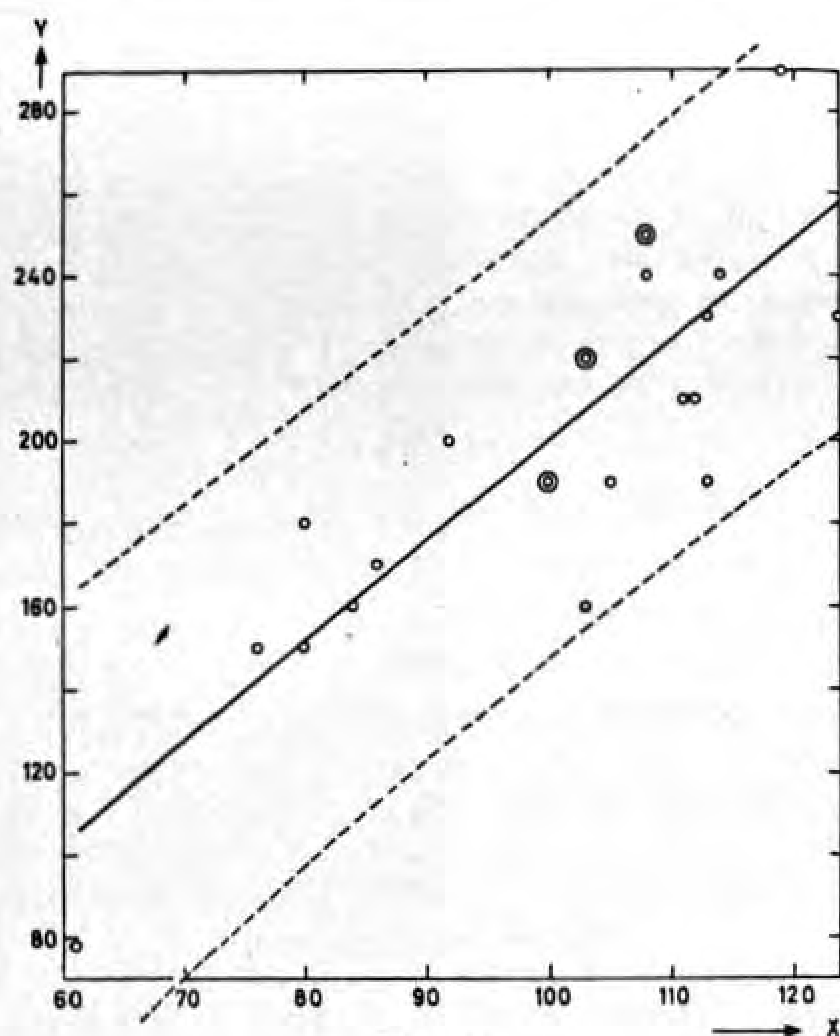


Fig. 1

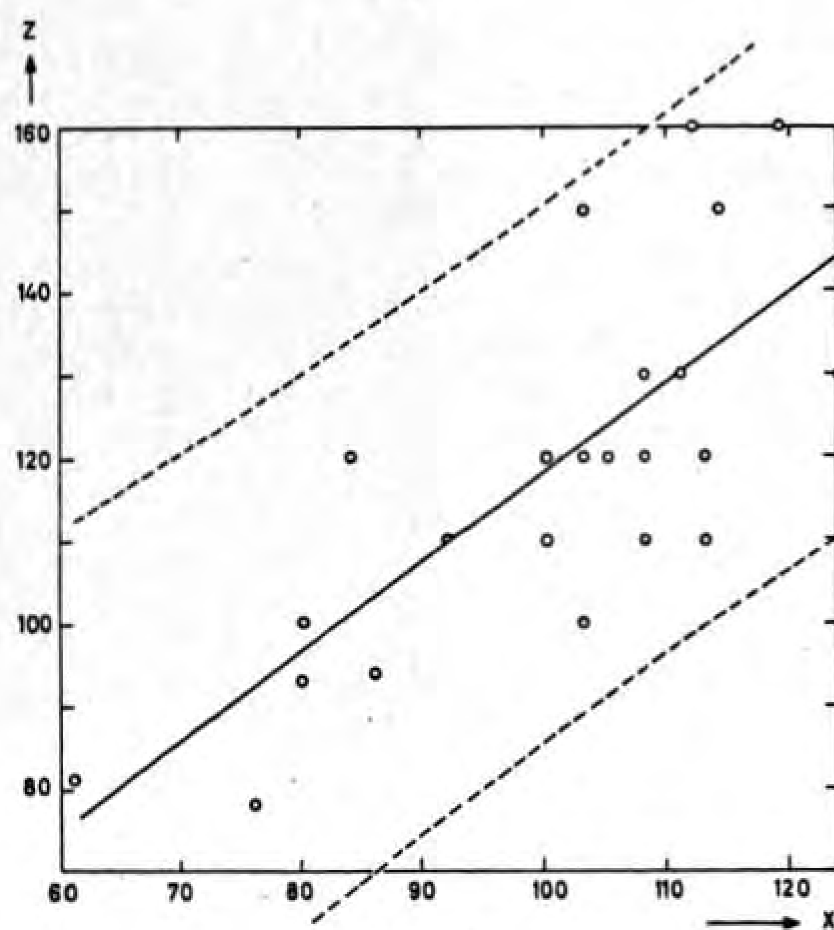


Fig. 2

Tabla II

Regresión lineal: ecuación	Coeficiente correlación r	Intervalo confianza para r (a 95%)	Intervalo confianza (95%) para las regresiones al: Punto más bajo	Promedio	Punto más alto
$y = 2.40x - 40$	0.84	0.80 ± 0.14	$y_1 = 106 \pm 59$	$y_m = 201 \pm 52$	$y_2 = 258 \pm 55$
$z = 1.08x + 10$	0.75	0.70 ± 0.20	$z_1 = 76 \pm 36$	$z_m = 118 \pm 32$	$z_2 = 144 \pm 34$
$z = 0.371y + 44$	0.74	0.68 ± 0.21	$z_1 = 73 \pm 37$	$z_m = 118 \pm 33$	$z_2 = 152 \pm 36$

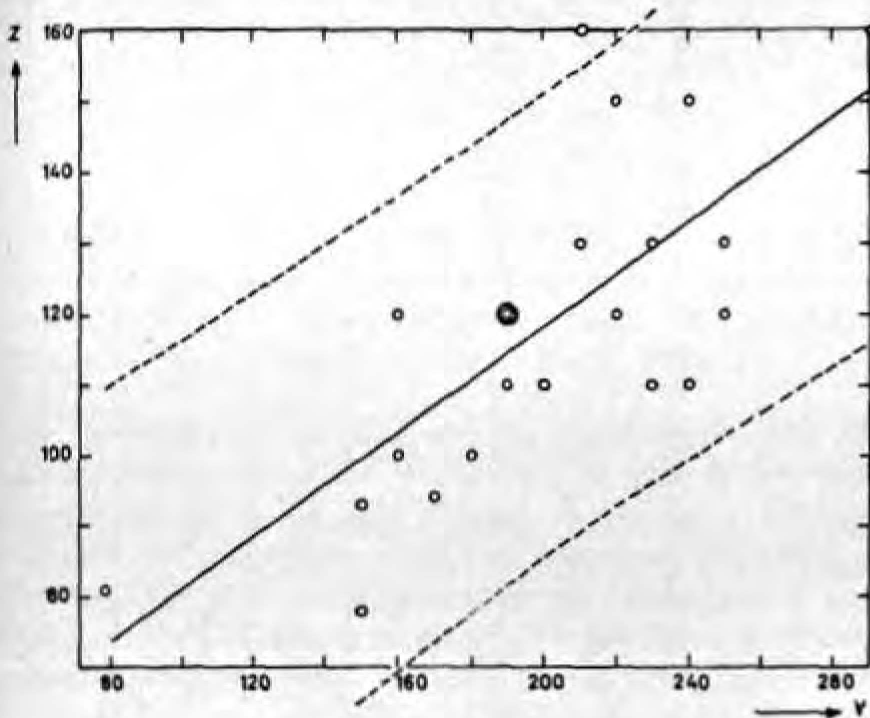


Fig. 3

nada y otra con licor de sulfito de una planta de pulpa de papel, consumirán más oxígeno del oxidante químico que el citado por el método biológico. A menudo el caso contrario sucede con aguas negras que se originan en plantas de alimentos.

En lo que se refiere a las aguas negras que provienen de las casas de matanza, éstas contienen nitrógeno protéico, nitrógeno no protéico, carbohidratos y lípidos emulsionados; por lo tanto, de la relación en concentraciones que guarden estas sustancias de desecho, dependerán las correlaciones entre los métodos para determinar materia orgánica. Sin embargo, es de hacer notar que los métodos mantienen la misma correlación para aguas negras que provienen tanto de la planta que procesa carne para salchichas como de la planta que no realiza proceso alguno.

El método biológico se considera más o menos oficial en algunos países, probablemente porque conserva una similitud con la forma en que la materia orgánica se degrada biológicamente en la naturaleza y en las plantas de tratamiento. Tiene la desventaja de ser laborioso y lento, y por lo tanto poco recomendable.

El método gravimétrico sólo determina la materia orgánica que no se pierde por volatilización, por lo que resulta insuficientemente exacto; además, no proporciona información respecto a la composición en materia orgánica de la muestra.

Por las dos consideraciones anteriores, el método por oxidación química resulta ser el más apropiado, inclusive para el establecimiento de normas legales. Es uno de los más usados según Dahl (2) y no sólo para aguas negras, sino también para aguas purificadas (3).

Olle Dahl
y
Carlos Wild Altamirano

Laboratorio de Alimentos,
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas,
I.P.N., México, D. F.

Bibliografía

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 11ª ed. American Public Health Association, Inc., Nueva York, 1961, pp. 187 y 309-312.
2. Dahl, O., *Die Fleischwirtschaft* **11**, 183-186, 1959.
3. Berglund, D. T., Vattenhygien, pp. 79-83, 1963.

Ciencia, Méx., XXVII (4-5): 165-167, México, D. F., 15 de mayo de 1972

Libros nuevos

GOODWIN, T. W. *Sustancias naturales formadas biológicamente del ácido mevalónico (Natural substances formed biologically from mevalonic acid),* 186 pp. Edit. Academic Press, Londres y Nueva York, 1970.

Se ha dicho, probablemente con toda razón, que el descubrimiento del ácido mevalónico es uno de los más importantes de los últimos tiempos en cuanto a su contribución al conocimiento de los procesos bioquímicos generales. De aquí, la importancia de este pequeño volumen que representa el conjunto de las comunicaciones presentadas al Simposio de la Sociedad Bioquímica inglesa reunido en Liverpool en abril de 1969. En tan escaso número de páginas se agrupan multitud de trabajos originales en relación con el tema general enunciado en el título. Como una muestra del valor que contiene este pequeño volumen damos a continuación la lista de los temas presentados.

Química del ácido mevalónico (Cornforth y Cornforth); transformación del ácido mevalónico en hidrocarburos prenílicos ejemplificada en la síntesis del escualeno (Popjak); estudios enzimáticos sobre las ciclaciones oxidativas del escualeno (Yamamoto y Bloch); biosíntesis de esteroles (Goad); naturaleza y distribución de las quinonas terpénicas (Wiss y Gloor); biosíntesis de las quinonas terpenoides (Rudney); poliprenoles (Hemming); función biológica de las quinonas terpenoides (Brodie y numerosos colaboradores); terpenoides en los insectos (Karlson); biosíntesis de los alcaloides terpenoides (Battersby); a más de unas notas de apertura y otras de conclusión del Simposio escritas por el presidente del mismo, R. A. Morton, del Departamento de Zoología de la Universidad de Liverpool.

Recomendamos ampliamente este librito para todo aquel, tenga la profesión que tenga, que se interese de una manera fundamental por los procesos bioquímicos básicos, como todos ellos con una base estructural químico-orgánica, sin estar obsesionado —o deformado— por ideas parciales o concretas como exclusivas en el desarrollo químico de los fenómenos vitales.— F. GIRAL.

TEPPERMAN, J., *Fisiología metabólica y endocrina,* 234 pp. Editorial Interamericana, S. A. México, 1970.

Entre el porfesor Tepperman y su esposa Helena han conseguido imponer al público lector un libro de temas endocrinológicos, a pesar de haberle escrito con un estilo que lo sitúa fuera de cauce legal. Y no solamente han logrado hacerlo, sino que la edición primera del año 1961 ha tenido que ser reeditada en 1968 por haberse agotado al poco tiempo de su aparición.

La edición que presentamos hoy (1970) lleva actualizaciones meritorias; tales, por ejemplo, hormonas en sangre estudiadas por radioinmunología, actualización de la glándula pineal, correlaciones neurosecretoras, hormona tiroestimulante, aldosterona y su mecanismo incretor, relación entre hormonas y lisosoma, bioquímica de la cidotimia, tirocalciotonina y función paratiroidea...

Dedica amplia atención al mecanismo de acción hormonal a través del AMP 3.5. cíclico, y desarrolla de una manera especial el capítulo de obesidad y equilibrio energético.

El libro va dedicado a estudiantes de Medicina que tengan preocupaciones para temas de endocrinología y de nutrición, sin descender a los antecedentes anatómicos histológicos y embriológicos que supone conocidos por las materias básicas estudiadas con anterioridad.

No es este el punto fundamental que lo distingue de los libros de texto consagrados a la endocrinología. Es más bien su valentía al tomar una actitud personalísima que choca con la verdad académica. He aquí un ejemplo: "Con la venia del lector, quisiera permitirme un corto y malévolo comentario acerca del término "biología molecular", que se ha vuelto muy "chic" últimamente. Esta denominación es considerablemente subjetiva y contiene hasta cierta mística. Aquellos que se consideran biólogos moleculares dan a veces la impresión de que su verdad es en alguna forma más profunda y más rica que la de otros biólogos. Naturalmente, toda la biología es molecular en última instancia, pero el estudio de los fenómenos vitales a nivel de interacciones entre moléculas de estructura conocida es un fragmento de la biología total, y se enriquece cuando se le relaciona con la fisiología integrada, la conducta o aún la epidemiología. No podría haber "biología molecular" sin observaciones previas a niveles más altos de organización. Es muy loable trabajar en aquélla franja del espectro biológico que le interesa a uno."

No contento del desafío que esto suponía, desafío a la biología moderna, en la segunda edición remacha el clavo con un tono igualmente agresivo y más irónico. Dice así:

"Estas palabras refiriéndose a los anteriormente transcritos me valieron toda suerte de respuestas de gran interés. Algunos de mis amigos las consideraron, no sólo anticuadas, sino subversivas. Otros, asediados por la Nueva Ola, pidieron mi autorización para citar el párrafo *in toto* en ensayos con títulos como 'La Indivisibilidad de la Biología'. Me veo precisado a repetir que no soy antimolécula; yo soy probiología integrada. La biología molecular es interesantísima, pero seguimos obligados a analizar la biología en términos de integración; sólo aumenta el interés de este análisis", y añade: "Como prueba de arrepentimiento por haber ofendido a algunos biólogos moleculares hace cinco años, incluí en esta edición un nuevo capítulo (el número 12) sobre hormonas y síntesis de proteínas."

Para conocer el garbo del autor y la orientación del libro basta y sobra con estas transcripciones.

A nosotros nos ha divertido la lectura del libro a pesar de que alguna vez su excesiva personalidad le hace incurrir en omisiones discutibles.

Lo dicho dicho está. Es un libro con inquietudes. Nosotros lo recomendamos de buena fe.—ANTONIO ORIOL ANGUERA.

DECHEMA-MONOGRAPHIEN, *Schnellmethoden und automatisierung in der Analyse. Chromatographische Methoden.—23 Vorträge Achema 1967. T. 62, (1102-1124) (Métodos rápidos y automáticos en el análisis.—Métodos*

cromatográficos). T. 62, núms. 1102 a 1124). 313 pp. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968.

El sesenta y dosavo tomo de las bien acreditadas Monografías Dechema, contiene los números 1102 a 1124 de las conferencias y ponencias de Achema 1967; a la vez incluye la 15a. exposición de aparatos químicos en Francfort. Los autores O. Beherens y K. Fishbeck lograron, ya tradicionalmente, enriquecer la bibliografía relacionada con el tema tratado anteriormente en los vols. 31 y 44 de las monografías mencionadas.

Solamente un vistazo al índice, de doce columnas, nos demuestra la gran utilidad de la monografía en su trato, ofreciendo perfecta orientación sobre capítulos recientemente desarrollados. Mencionaremos únicamente algunos de los 23 artículos, redactados en inglés o alemán, con bien claros resúmenes cada uno en alemán, inglés y francés:

D. D. Shrewsbury, Espectrofotometría automática al ultravioleta.

F. Oehme, Medida potenciométrica directa en la determinación de concentraciones con electrodos ion-sensitivos.

H. Oster, Automatización en la cromatografía de gas.

H. Halpaap, Cromatografía en capa delgada en placas.—J Erdos.

Dechema-Monographien, *Lebensmittel-Konservierung 19 Vorträge. Symposio in Bristol 1968. T. 63 (1125-1143) (Conservación de alimentos. Simposio en Bristol en 1968).* T. 63 (núms, 1125 a 1143) 385 pp. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1969.

El tomo 63 de las "Monografías de Dechema", en su tradicional, atractiva y completa presentación de siempre, abarca 19 conferencias sustentadas en Bristol en 1968, representando la continuación de los temas tratados en los volúmenes 46 (1963) y 56 (1965).

El grupo de trabajo en Alimentos, de la Federación Europea para la Ingeniería Química, en un simposio ha dado los resultados así como problemas relacionados con la manufactura de los alimentos. Las operaciones fundamentales como enfriamiento, calentamiento, secado, dosificación, llenado, almacenamiento y otros, así como aspectos físicos, químicos, microbianos y bioquímicos durante el procesado, se tratan por eminentes profesionistas especializados en cada rama. Es desde luego de gran utilidad para los interesados su lectura en el idioma original (inglés o alemán), o su traducción trilingüe.

A continuación recopilaremos solo algunos detalles del rico y polifacético material tratado:

W. Partman, Cambios bioquímicos y químicos durante la refrigeración y almacenamiento.

L. Riedel, Cambios físicos y físico-químicos en la refrigeración de los alimentos.

H. A. Leniger y W. A. Bererloo, Adelantos en la conservación por el calor.

J. G. Franklin y H. Burton, El envasado aséptico.

J. Holló, J. Tóth y Tomcsányi, Adelantos en el almacenamiento gaseoso de frutas.

P. I. E. Hansen, El uso de la irradiación más calor en la conservación de alimentos.

G. Zimmermann, Ben-Gera, S. Weissmann y S. Yannai, Almacenamiento bajo condiciones controladas de alimentos desecados (leche en polvo descremada, trigo, soya y mermelada de soya desgrasada) y su influencia sobre su valor nutritivo protéico).—J. Erdos.

Reutov, O. A., *Fundamentos de Química Orgánica Teórica (Fundamentals of Theoretical Organic Chemistry)*, 593 pp. Appleton-Century-Crofts, Nueva York, 1967.

Este libro es la traducción al inglés (hecha por Scripta Technica, Inc.) del original escrito en ruso. El autor es profesor de la Universidad Estatal de Moscú y el editor de la traducción, Thomas J. Katz, lo es de la Universidad de Columbia.

La importancia de este libro se manifiesta de inmediato por el hecho de haber sido traducido al inglés, idioma en el cual abundan publicaciones químicas de primerísima importancia, tanto inglesas como norteamericanas.

El libro está enfocado sobre la dinámica química, es decir, los mecanismos de las reacciones. Está dividido en 10 capítulos y algo que salta a la vista es el gran número de referencias bibliográficas en cada uno, 937 en total, muchas de ellas múltiples. El primer capítulo, 104 pp., describe en términos generales la teoría actual de la estructura química y los conceptos electrónicos de la química orgánica.

El capítulo segundo trata de la sustitución en un átomo de carbono saturado: estado de transición, sustitución nucleofílica, inversión de Walden; sustitución homolítica y electrofílica; esta última, raras veces tratada, abarca aquí 20 páginas.

El capítulo tercero se refiere a las reacciones de eliminación. El tema del cuarto, adición a compuestos no saturados, está muy bien tratado, tanto por su extensión (97 pp.) como por los ejemplos citados. El capítulo quinto versa sobre radicales libres y el sexto sobre esterificación e hidrólisis. El séptimo, sustitución en un átomo de carbono no saturado, aun cuando es corto, constituye un capítulo novedoso. El octavo, sustitución en compuestos aromáticos, tiene interés no obstante que se ha escrito mucho sobre ésto. El capítulo noveno está dedicado a las transposiciones moleculares y el décimo a la tautomería.

El libro de Reutov está escrito con toda rigurosidad y debe considerársele de primera importancia en el campo de la química orgánica.—F. Sánchez-Viesca.

CIENCIA

Revista Hispano-americana de Ciencias puras y aplicadas

TRABAJOS QUE SE PUBLICARAN EN EL NUMERO 6 DEL VOLUMEN XXVII DE CIENCIA *Y SIGUIENTES:*

J. CUATRECASAS, Miscelánea sobre flora neotrópica.

C. BOLIVAR Y PIELTAIN y JORGE HENDRICHS, Distribución en Norteamérica del género holártico Pteroloma *Gyllenhal, 1827, y estudio de tres nuevas formas mexicanas (Col., Sylph.).*

F. SANCHEZ-VIESCA y MA. R. GOMEZ, Cetonas que contienen el anillo del 2,4,5-trimetoxifenilo. Síntesis y espectroscopía de nuevos compuestos.

F. SANCHEZ-VIESCA y R. MA. GARCIA R., Derivados de la 2,4,5-trimetoxi, ω-cloro-acetofenona. Preparación y estudio espectroscópico de nuevos compuestos.

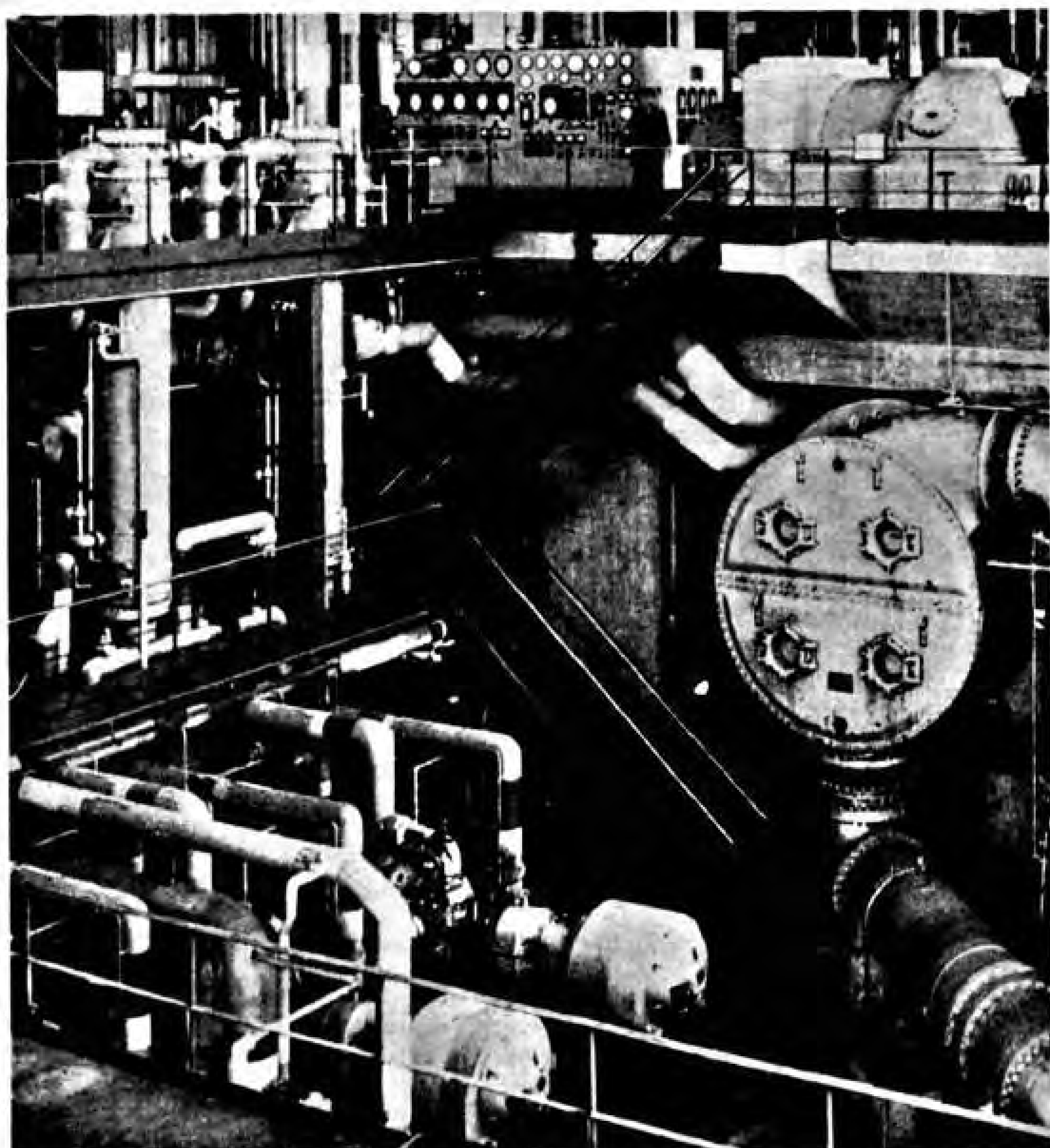
C. RAMIREZ-TOLEDANO y V. ALEMAN ALEMAN, Investigación experimental. Diferenciación selectiva durante el cultivo del músculo esquelético en monocapa primaria.

D. PELAEZ y E. MARTIN, Estudios sobre Membrácidos. XI. Observaciones sobre Aetheonota *y otros géneros próximos (Hem., Hom.).*

L. A. BASURTO y D. PELAEZ, Hallazgo de Dicrocoelium lanceatum *Stiles y Hassal, 1898, en un bovino de México (Tremat., Dicroc.).*

PUBLICACION BIMESTRAL DEL PATRONATO DE CIENCIA DE MEXICO
Impreso en la Editorial Muñoz, S. A., México 7, D. F.
Publicada desde 1940.
Dirección General de Derechos del autor. Licitud Oficio núm. 90, Exp. CC FRI/68 de 30 de enero de 1968.
Reservados todos los derechos por la Revista Ciencia de México.
Se prohibe la publicación parcial o total sin autorización escrita.
Sus cartas serán oportunas si utiliza el servicio de entrega inmediata.

EN LA INDUSTRIA





acero





En toda actividad fabril está presente el acero. Su buena calidad es indispensable para el desarrollo de la industria moderna. El empleo de ACERO MONTERREY, que se fabrica con la maquinaria más moderna y el respaldo de 65 años de experiencia en la producción de acero en México, es una garantía para la fabricación, cada vez, de mejores productos metálicos.



COMPAÑIA FUNDIDORA DE FIERRO Y ACERO DE MONTERREY, S.A.

Las láminas ACERO MONTERREY garantizan con su calidad las necesidades de la industria de muebles y aparatos para el hogar. Y es que la lámina ACERO MONTERREY se fabrica con la maquinaria más moderna, bajo sistemas de control electrónico y con el respaldo que significan 60 años de experiencia en la fabricación de acero en México.